COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIX-SEPTIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1973

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1973

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHROMATOGRAPHIE. — *Chromatographie en phase gazeuse. Méthode de calcul du temps de rétention d'un soluté en chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz vecteur.* Note (*) de MM. **Roger Collomb, Bernard Devallez** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une méthode de calcul du temps de rétention des solutés élués en chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz vecteur, est proposée. La théorie de la propagation repose sur le fait suivant : on assimile la colonne traversée par le gaz en régime transitoire, à une multitude de petits tronçons de colonnes dans lequel le régime est stationnaire. Ainsi, pour chaque tronçon, les calculs peuvent être réalisés de la même façon qu'en chromatographie classique. Les calculs complets nécessitant un ordinateur, nous présentons une courbe permettant de calculer par lecture le temps de rétention d'un soluté en fonction des conditions opératoires.

Dans le cas de la chromatographie avec programmation linéaire du gaz vecteur, le calcul du temps de rétention est assez délicat à effectuer, car le régime de propagation du gaz n'est pas stationnaire.

Plusieurs auteurs ont abordé ce problème de la rétention mais en le simplifiant quelque peu, en considérant en effet que le régime de propagation du gaz vecteur est stationnaire [(1) à (4)].

Ces méthodes sont évidemment d'autant plus précises que la vitesse de l'élévation du gaz vecteur est faible et que la perméabilité de la colonne est grande. De plus, le calcul du temps de rétention d'un soluté ne peut être réalisé qu'en utilisant une équation complexe, et en opérant par approximations successives.

Nous nous proposons donc d'élaborer une méthode permettant de déterminer le temps de rétention d'un soluté de façon très rapide, en fonction des conditions opératoires.

Nous formulons les hypothèses suivantes :

— le gaz vecteur se comporte comme un gaz parfait, et sa vitesse linéaire est définie par la relation de Darcy (5) en régime stationnaire;

— la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne croît de façon linéaire avec le temps;

— la pression du gaz vecteur à la sortie de la colonne est maintenue égale à la pression atmosphérique.

Les calculs seront réalisés en considérant le régime de propagation du gaz vecteur comme étant stationnaire, mais les résultats obtenus sont valables cependant en régime transitoire.

Avec la première hypothèse, la pression du gaz vecteur en régime stationnaire à l'abscisse x prise le long de la colonne et au temps t, est égale à

$$\text{(1)} \qquad P(x, t) = \left[P^2(0, t) - \frac{x}{L}\left(P^2(0, t) - P^2(s)\right) \right]^{1},$$

en appelant : P $(0, t)$ et P (s) la pression à l'entrée et à la sortie de la colonne de longueur L.

A l'entrée de la colonne, la pression du gaz vecteur croît de façon linéaire avec le temps :

$$\text{(2)} \qquad P(0, t) = P(0, 0) + bt,$$

P (0, 0) étant la pression du gaz à l'entrée de la colonne au temps 0, c'est-à-dire au moment du début de la programmation.

b étant la vitesse de la pression du gaz.

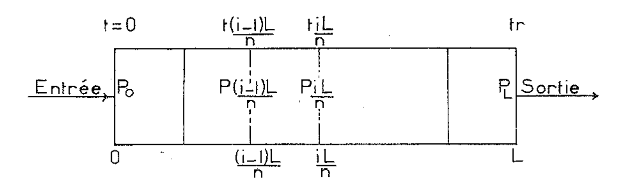


Fig. 1. — Schéma de la colonne.

A l'abscisse x, la vitesse d'élution du soluté de facteur de rétention R_f est proportionnel à la vitesse locale du gaz vecteur, selon la relation classique :

$$\text{(3)} \qquad \frac{dx}{dt} = U(x, t)\, R_f.$$

Le temps de rétention du soluté élué en régime stationnaire est alors égal à t_L, et on l'obtient en intégrant l'équation (3) entre les bornes 0 et L, et en tenant compte de l'équation (1) :

$$\text{(4)} \qquad t_L = \frac{4\,\eta\,L^2}{3\,KR_f}\,\frac{P^3(0, 0) - P^3(s)}{P^2(0, 0) - P^2(s)^2}$$

η et K étant la viscosité du gaz vecteur, et la perméabilité de la colonne.

Le principe de notre théorie est le suivant.

Tout d'abord, calculons, dans le cas du régime stationnaire, le temps $t_{L/2}$ nécessaire au soluté pour parcourir la première moitié de la colonne, avec la pression P (0, 0) à l'entrée de la colonne.

$$\text{(5)} \qquad t_{\frac{L}{2}} = \frac{4\,\eta\,L^2}{3\,KR_f}\,\frac{P^3(0, 0) - P^3\left(\frac{L}{2}, 0\right)}{P^2(0, 0) - P^2(s)^2}.$$

Puis calculons le temps nécessaire au soluté pour parcourir la seconde moitié de la colonne, en considérant la pression à l'entrée de la colonne P $(0, t_{L/2})$ prise au temps $t_{L/2}$ déterminé avec la relation (5) :

$$(6) \qquad t_L - t_{\frac{L}{2}} = \frac{4\,\eta\,L^2}{3\,KR_f}\,\frac{\left[P^2\left(0, t_{\frac{L}{2}}\right) - \frac{1}{2}\left(P^2\left(0, t_{\frac{L}{2}}\right) - P^2(s)\right)\right]^{3/2} - P^3(s)}{(P^2(0, 0) - P^2(s))^2}.$$

Reprenons ensuite ce calcul en procédant par récurrence. Pour celà, considérons les n tronçons identiques de la colonne (*fig.* 1), et le nombre entier i courant dont la valeur est comprise entre 0 et n.

L'équation (6) permet, en transformant les indices, de calculer le temps nécessaire au soluté pour parcourir le tronçon de colonne situé entre les abscisses $(i-1)\,L/n$ et $i\,L/n$.

$$(7) \qquad t_{\frac{iL}{n}} - t_{\frac{(i-1)L}{n}} = \frac{4\,\eta\,L^2}{3\,KR_f}\,\frac{P^3\left(\frac{(i-1)\,L}{n}, t_{\frac{(i-1)L}{n}}\right) - P^3\left(\frac{i\,L}{n}, t_{\frac{(i-1)L}{n}}\right)}{\left(P^2\left(0, t_{\frac{(i-1)L}{n}}\right) - P^2(s)\right)^2}.$$

On peut en effet calculer les deux valeurs de la pression situées au numérateur de l'équation (7), en utilisant les relations (1) et (2).

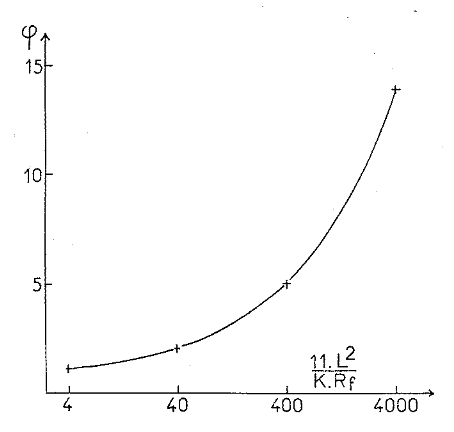


Fig. 2. — Variation de φ (échelle linéaire) avec le produit $(\eta/K)\,(L^2/R_f)$ (échelle logarithmique).

Ainsi, ce calcul doit être effectué en commençant par la valeur de i égale à 1; à la fin du calcul, i est égal à n, on obtient la valeur t_L égale au temps de rétention du soluté. La valeur de ce temps de rétention,

TABLEAU I

Variation de t_L *avec* n. $R_f = 0{,}1$

n	1	2	4	16	64	256	2 048
t_L (s)	200,5	134	112	101,8	99,9	99,5	99,37

calculé avec un régime de propagation stationnaire du gaz vecteur, sera suffisamment proche de la valeur du temps de rétention du soluté élué en régime transitoire, si le nombre n est suffisamment élevé.

Nous pouvons ainsi apprécier (tableau I) la variation avec la valeur de n du temps de rétention d'un soluté (en secondes) dont le facteur de rétention R_f est égal à 0,1, et avec les conditions opératoires suivantes : $L = 2\ m$, $P(s) = 1$ atm, $\eta/K = 1$ s.atm.m^{-2}, $b = 4.10^{-3}$.atm.s^{-1}, $P(0, 0) = 1{,}2$ atm.

La valeur minimale du temps t_L (tableau I) calculée avec l'aide d'un ordinateur « Iris » 50 CII, est très voisine du temps de rétention expérimental.

Nous avons pu ainsi déterminer le temps de rétention de solutés doués de facteur de rétention différents, lorsqu'ils sont élués dans les mêmes conditions opératoires précisées ci-dessus (tableau II).

TABLEAU II

Variation de t_L avec R_f

R_f	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
t_L	17,07	99,37	402	1 442,7
t_x	20,05	200,55	2 005,5	20 055,0
φ	1,77	2,02	4,99	13,9

Le temps t_x représenté dans la troisième ligne du tableau II est le temps de rétention du soluté élué en chromatographie classique, avec la pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne maintenue constante et égale à 1,2 atm.

Le terme φ qui apparait dans la quatrième ligne, est le rapport du temps t_x sur le temps t_L.

Nous avons représenté (*fig.* 2) la variation de φ avec la valeur du produit $\eta\, L^2/KR_f$ exprimé en s.atm., afin de permettre le calcul rapide du temps de rétention d'un soluté élué en chromatographie avec la programmation linéaire de pression avec $P(0, 0) = 1{,}2$ atm, $P(s) = 1$ atm et $b = 4.10^{-3}$ atm.s^{-1}.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) J. D. KELLEY et J. Q. WALKER, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1340.
(2) J. D. KELLEY et J. Q. WALKER, *Advances in Chromatography*, A. Slatkis ed., Preston Technical Abstracts, Evanston, 1969, p. 25.
(3) L. MAZOR et J. TAKACS, *J. of Chromatography*, 36, 1968, p. 18.
(4) L. MAZOR et J. TAKACS, *J. of Chromatog.*, 34, 1968, p. 157.
(5) A. I. M. KEUKEMANS, *Gas Chromatography*, second édition, Edited by C. G. Verver, Reinhold Publishing Corporation, New York.

U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence des solvants sur la polymérisation de l'acide méthacrylique.* Note (*) de M. **Adolphe Chapiro**, et Mme **Roghieh Gouloubandi**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de l'acide méthacrylique en solution ne présente pas les caractères particuliers observés dans le cas de l'acide acrylique. Il apparaît que les aggrégats plurimoléculaires qui existent dans ces deux monomères ont une influence beaucoup moins marquée sur la polymérisation de l'acide méthacrylique, tout au moins à la température ordinaire.

Nous avons montré dans un travail antérieur (1) que la polymérisation de l'acide acrylique en masse se déroule avec une vitesse extrêmement élevée et donne naissance à un polymère syndiotactique aisément cristallisable. Ces résultats avaient été interprétés en admettant que la polymérisation se produisait principalement dans des aggrégats plurimoléculaires dans lesquels les molécules de monomère, liées par liaisons H, forment des enchaînements linéaires qui préfigurent la structure du polymère stéréorégulier (2). Des mesures de viscosité avaient montré que des solvants d'un premier groupe (eau, méthanol, dioxanne) ne détruisaient pas ces aggrégats linéaires même à des dilutions relativement élevées (50 %) tandis qu'en présence de solvants d'un deuxième groupe (benzène, toluène, hexane, chloroforme, tétrachlorure de carbone), les aggrégats étaient rapidement dissociés [(2), (3), (4)]. L'étude de la polymérisation de l'acide acrylique dans ces solvants a montré un parallélisme frappant entre les données viscosimétriques et les particularités cinétiques, à savoir que les solvants du premier groupe n'affectent que peu la vitesse et la stéréospécificité de la polymérisation tandis que les solvants du deuxième groupe, qui dissocient les aggrégats plurimoléculaires, conduisent à une chute brutale de la vitesse de la réaction et à la disparition de la syndiotacticité [(3) à (6)]. L'acide méthacrylique se polymérise en masse avec une vitesse sensiblement plus petite que celle de l'acide acrylique (7). De plus le poly (acide méthacrylique) obtenu à 20°C ne présente pas de stéréorégularité particulière bien que ce monomère forme également des aggrégats plurimoléculaires. Des mesures de viscosité nous ont montré que les deux groupes de solvants précédemment définis dans le cas de l'acide acrylique présentent le même comportement vis-à-vis des aggrégats de l'acide méthacrylique (*fig.* 1). Cependant l'influence de ces solvants sur la polymérisation de ce dernier monomère est très différente. Nous avons représenté sur la figure 2 la variation de la vitesse de polymérisation de l'acide méthacrylique en fonction de sa concentration dans les différents solvants. Ces expériences ont été effectuées à 20°C avec un amorçage par les rayons γ à une intensité de 23 rd/mn.

On peut voir que les solvants du premier groupe (méthanol, dioxanne) n'ont qu'une faible influence sur la vitesse tout au moins dans les solutions concentrées en monomère. La discontinuité qui apparaît sur la courbe du méthanol pour une teneur de 30 % en acide méthacrylique correspond

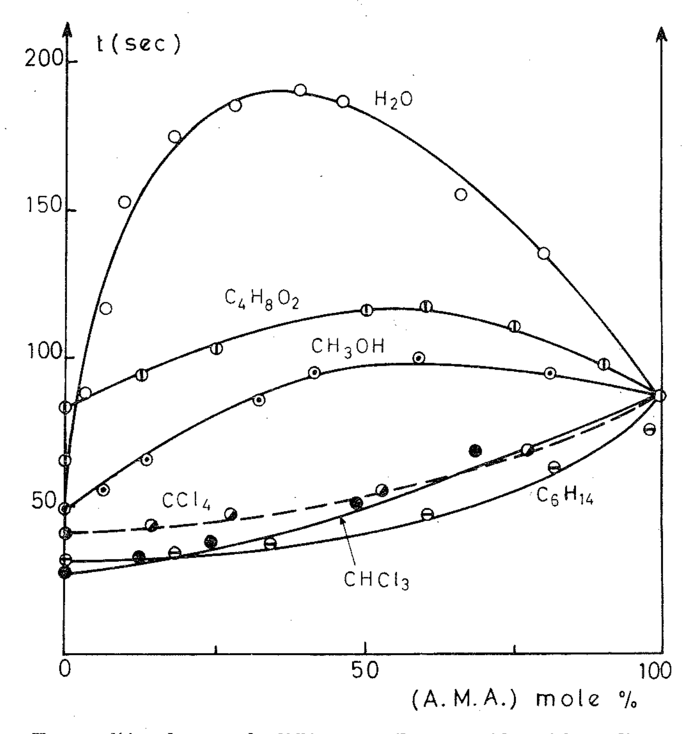


Fig. 1. — Temps d'écoulement de différents mélanges acide méthacrylique-solvant.

à une modification de la phase polymérique qui se sépare au cours de la réaction. En effet, le poly(acide méthacrylique) qui précipite sous forme de poudre dans les mélanges renfermant plus de 30 % de monomère se dissout progressivement dans le méthanol et forme un gel gonflé dans les mélanges plus dilués. Des phénomènes analogues ont été observés avec l'acide acrylique [5].

Le point essentiel qui découle de l'examen de la figure 2 est que les solvants du deuxième groupe se subdivisent en deux catégories distinctes. Dans l'hexane normal la vitesse de polymérisation de l'acide méthacrylique décroît régulièrement avec la dilution. Il en est de même dans le toluène [8]. Au contraire, en présence de CCl_4 et surtout de chloroforme on observe une augmentation de la vitesse; celle-ci présente un maximum pour des mélanges renfermant 25 à 30 % de solvant puis, pour des dilutions plus grandes, la vitesse décroît. Rappelons que dans le cas de l'acide acrylique

nous avons constaté une chute très brutale de la vitesse de polymérisation lors de l'addition de 10 à 20 % de toluène, d'hexane, de chloroforme ou de CCl_4 [(3), (4)].

Il apparaît donc que le comportement de l'acide méthacrylique est plus « normal » que celui de l'acide acrylique. L'hexane et le toluène produisent un simple effet de dilution, tandis que l'accélération observée en présence

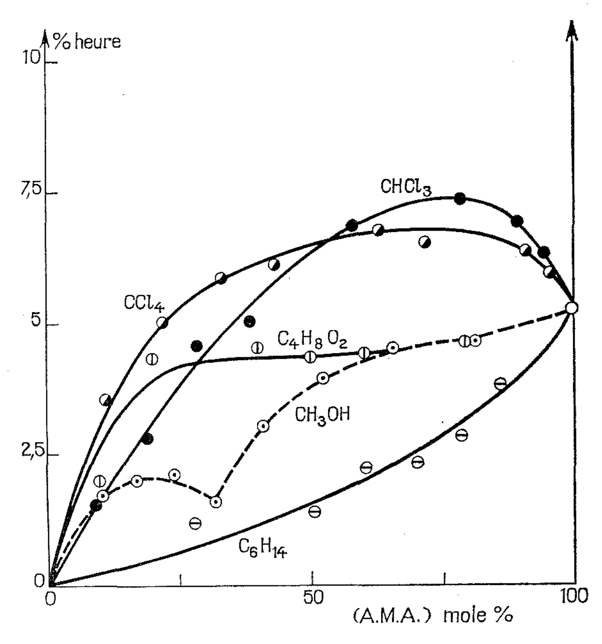


Fig. 2. — Variation de la vitesse de polymérisation de l'acide méthacrylique en fonction de sa concentration dans différents solvants. Amorçage par les rayons γ à 23 rd/mn. T = 20°C.

des solvants chlorés est probablement due à un effet de sensibilisation radiochimique analogue à celui qui se manifeste avec d'autres monomères (6).

On peut en conclure que la polymérisation de l'acide méthacrylique n'est pas dominée par une propagation extrêmement rapide dans les aggrégats plurimoléculaires comme cela se produit dans le cas de l'acide acrylique. Il est possible que le méthyle substitué sur la double liaison modifie l'orientation relative des molécules de monomère dans les aggrégats ce qui détruit les conditions favorables qui permettent une propagation ultra-rapide par chocs successifs le long des aggrégats dans l'acide acrylique. La forme particulière des courbes obtenues avec le dioxanne et le méthanol, solvants qui stabilisent les aggrégats, pourrait indiquer que ces structures exercent néanmoins une certaine influence sur la polymérisation de l'acide méthacrylique. Les données préliminaires sur la variation

des masses moléculaires des polymères obtenus en fonction de la composition des mélanges réactionnels indiquent également une influence possible des aggrégats plurimoléculaires sur la cinétique.

L'étude de l'influence d'autres paramètres sur la cinétique de ces polymérisations est en cours.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) A. Chapiro et T. Sommerlatte, *Europ. Polym. J.*, 5, 1969, p. 707 et 725.
(2) A. Chapiro, *Plast. Mod. et Elastom.*, 23, n° 5, 1971, p. 154.
(3) A. Chapiro, J. Dulieu et F. Laborie, *Proc. 3rd International Symposium Radiation Chemistry*, Tihany, mai 1971; Acad. Sci. Hongrie, 1973, p. 649.
(4) J. Dulieu, Résultats non publiés.
(5) A. Chapiro et F. Laborie, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1110; *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, III, p. 387 (*Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Budapest, 1969).
(6) A. Chapiro, *Pure Appl. Chem.*, 12, 1966, p. 227.
(7) A. Chapiro et Nguyen-Thi-Tuyet-Hao, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1070.
(8) Le-Thi-Nhi, Résultats non publiés.
(9) A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 747 et 764.

Laboratoire
de Chimie des Radiations
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Meudon.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des interactions polymère-solvant par chromatographie en phase gazeuse. Applications aux couples polyisobutène-n-alcane.* Note (*) de MM. **Philippe Marcille**, **Roland Audebert** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique de chromatographie en phase gazeuse est mise à profit pour mesurer le paramètre d'interaction polymère-solvant χ pour les systèmes polyisobutène - *n*-alcane. L'influence sur χ de la température, de la nature du *n*-alcane et de la masse moléculaire du polymère sont décrites. Les résultats obtenus sont comparés aux prévisions des théories thermodynamiques récentes de Flory et de Prigogine.

La chromatographie en phase gazeuse, indépendamment de ses applications analytiques, peut être utilisée comme une méthode d'étude des interactions entre soluté et phase stationnaire [1]. Lorsque cette dernière est un polymère, elle permet notamment d'accéder à la mesure du paramètre

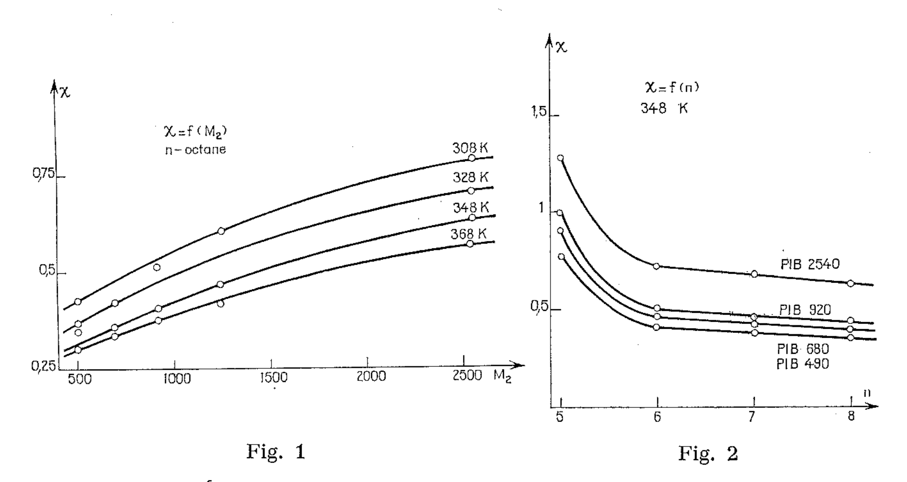


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Évolution de χ avec la masse moléculaire du polymère (M_2) pour le couple polyisobutène - *n*-octane à diverses températures.

Fig. 2. — Évolution de χ avec la nature du *n*-alcane (de C_5 à C_8) pour des phases stationnaires de diverses masses moléculaires ($490 < M_2 < 2\,540$).

d'interaction polymère-solvant χ [2]. Cette technique donne χ à $\pm$ 0,1 près. Les appareils analytiques classiques peuvent être utilisés sans modification importante. Toutefois, une corrélation entre le volume de rétention mesuré et le paramètre d'interaction ne peut être établie que moyennant l'observation d'un certain nombre de conditions opératoires.

Nous avons appliqué cette technique au cas des systèmes polyisobutène-n-alcane. Nous avons pu montrer que pour les quatre solvants étudiés (pentane, hexane, heptane et octane), la solubilité décroît quand la masse moléculaire du polymère augmente. Elle semble tendre vers une limite

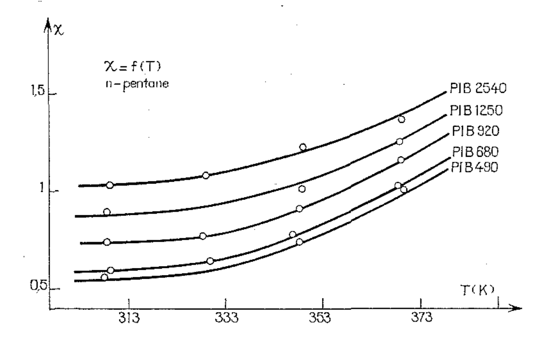


Fig. 3. — **Évolution de** χ **avec la température pour des systèmes polyisobutène - n-pentane correspondant à des polymères de diverses masses moléculaires.**

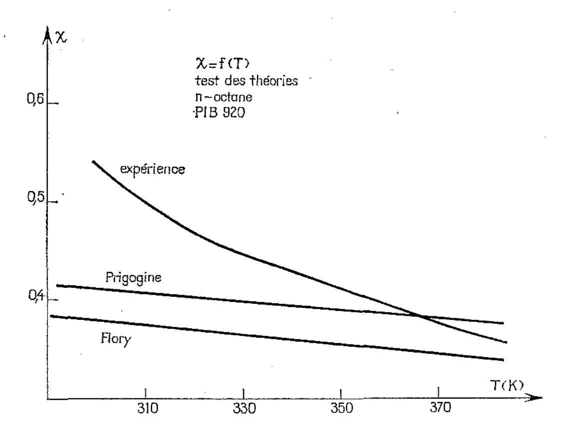


Fig. 4. — **Évolution de** χ **avec la température pour le système polyisobutène - n-octane (M_2 = 920).**

quand M_n croît $(500 < \overline{M}_n < 2\,500)$ (*fig.* 1). Par contre, pour un polymère donné, la solubilité croît avec le volume molaire du solvant (*fig.* 2). Ces observations ont été faites pour un domaine de température compris entre 35 et 95°C. Dans cette gamme de températures, l'évolution de χ diffère selon la nature du n-alcane étudié. Alors que χ diminue sensiblement quand la température augmente dans le cas du n-octane, la variation observée est faible pour l'hexane et l'heptane. Dans le cas du n-pentane, on assiste à une diminution de la solubilité lorsque la température s'accroît (*fig.* 3). La gamme de températures explorée n'excède pas 70°C, mais la forme des courbes $\chi = f(\mathrm{T})$ que nous avons tracées laisse supposer

qu'il existe, pour tous les n-alcanes, une température où la solubilité dans le polymère est maximale.

L'évolution de χ avec la température, la masse moléculaire du polymère et la nature du solvant, a été comparée aux prévisions des théories des solutions macromoléculaires de Flory (1964) ([3]) et de Prigogine ([4]). Dans les deux cas, celles-ci s'appuient sur une description de la solution à partir d'un réseau quasi cristallin et tiennent compte de la différence du coefficient de dilatation thermique du polymère et du solvant considérés. Les grandeurs qu'elles font intervenir sont parfois difficiles à estimer quantitativement. Néanmoins, il a été possible de calculer χ dans chaque cas où une détermination expérimentale a été effectuée. Bien plus que les valeurs

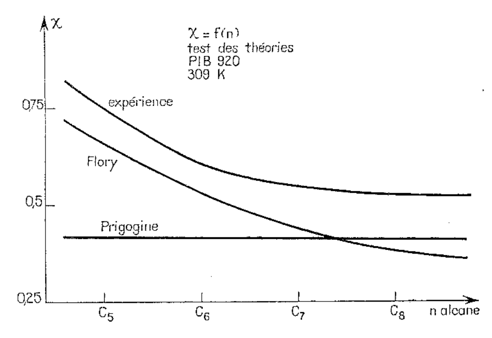


Fig. 5. — Évolution de χ avec la nature du n-alcane (de C_5 à C_8) à 309 K ($M_2 = 920$).

absolues obtenues, l'évolution de χ en fonction des trois paramètres considérés permet d'estimer la valeur du modèle de solution macromoléculaire proposé. Si la théorie de Prigogine semble mieux rendre compte de l'expérience, en particulier d'une température de solubilité maximale, la théorie de Flory (1964) est plus simple à appliquer et donne une meilleure image de la réalité dans certains cas (*fig.* 4 et 5).

La chromatographie en phase gazeuse apparaît comme une méthode rapide pour estimer les qualités de solvatation des liquides organiques usuels vis-à-vis des polymères. Les grandeurs thermodynamiques des couples polymère-solvant sont mesurables dans une gamme de température s'étendant à environ 80°C de part et d'autre de la température d'ébullition du solvant considéré. La précision est suffisante pour que cette technique permette de tester les théories des solutions macromoléculaires. Beaucoup plus rapide et moins fastidieuse que la plupart des méthodes classiques de mesure de χ, la chromatographie en phase gazeuse présente l'avantage supplémentaire de déterminer le paramètre d'interaction pour des concentrations en polymère voisines de l'unité. Malheureusement, son emploi ne semble pas adapté aux cas des solutions diluées ou moyennement

concentrées. Par ailleurs, la nécessité d'opérer avec un polymère liquide à la température de l'expérience constitue un inconvénient majeur.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) D. Patterson, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber et J. E. Guillet, *Macromolécules*, 4 (3), 1971, p. 356; C. L. Young, *Chromalog. Rev.*, 10, 1968, p. 129; J. H. Purnell, *Gas chromatography*, Wiley, New York, 1967.

(2) W. R. Summer, Y. B. Tewari et H. P. Schreiber, *Macromolécules*, 5 (1), 1972, p. 12; N. F. Brockmeier, *Ibid.*, 5 (4), 1972, p. 464; Y. B. Tewari et H. P. Schreiber, *Ibid.*, 5, 1972, p. 329; W. E. Hammers et C. L. de Ligny, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90, 1971, p. 913; H. P. Schreiber, Y. B. Tewari et D. Patterson, *J. Polymer Sci. (Physics)*, 11 (1), 1973, p. 15; J. L. Varsand et S. G. Gilbert, *J. Pharm. Sci.*, 62, (1), 1973, p. 87; P. Marcille, *Étude, par chromatographie en phase gazeuse, des paramètres d'interaction polyisobutène-n-alcanes. Comparaison des résultats expérimentaux avec les prévisions de quelques théories des solutions macromoléculaires* (*Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Paris, 29 mai 1973).

(3) P. J. Flory, R. A. Orwoll et A. Vrij, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3507; P. J. Flory, *Ibid.*, 87 (9), 1965, p. 1835; B. E. Eichinger et P. J. Flory, *Trans. Faraday, Soc.*, 64 (8), 1968, p. 2637.

(4) I. Prigogine et V. Mathot, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 49.

Laboratoire de Physicochimie
Macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure
de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Caractérisation cristallographique des fluorophosphates du type* $LiM^{I}PO_3F$ *avec* M^{I} = Na, K, NH_4, Rb, Cs *et* N_2H_5. Note (*) de MM. **Jean Durand, William Granier, Louis Cot** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence et étude cristallographique de fluorophosphates de formule $LiM^{I}PO_3F$, $x\,H_2O$ avec $x = 0$ ou 3 si M^{I} = Na; $x = 0$ ou 1 si M^{I} = K et $x = 0$ pour M^{I} = NH_4, Rb, Cs et N_2H_5.
Leurs constantes cristallographiques (groupe d'espace et paramètres de maille) sont précisées.

Dans le cadre d'une étude systématique des composés oxyfluorés du phosphore (V) ([1]) nous avons pu préparer, puis identifier cristallographiquement, une famille de sels doubles totalement inédits de formule $LiM^{I}PO_3F$ pour M^{I} = Na, K, Rb, NH_4, Cs et N_2H_5.

Ces sels sont obtenus par cristallisation à température ambiante de solutions renfermant les sels simples dans les proportions stœchiométriques. Les dosages sont effectués sur les éléments P, F, H et N et confirment les formules envisagées.

Certains termes de la série sont hydratés. C'est ainsi que nous avons les phases $LiM^{I}PO_3F$, $x\,H_2O$ avec $x = 3$ si M^{I} = Na puis $x = 1$ si M^{I} = K.

Les déterminations cristallographiques (système cristallin et paramètres de maille) ont été conduites sur monocristal par les méthodes du cristal tournant et du rétigraphe pour $LiNH_4PO_3F$ et $LiN_2H_5PO_3F$. L'étude de $LiRbPO_3F$ a été faite uniquement sur poudre par isotypie avec $LiNH_4PO_3F$. L'utilisation d'un programme d'affinement à partir des données des diffractogrammes Debye-Scherrer enregistrés avec une précision de $\pm$ 1/100 de degré θ de Bragg permet d'atteindre les constantes de maille avec une excellente précision.

Tous ces composés sont stables à la température ambiante. Les sels hydratés $LiNaPO_3F$, $3H_2O$ et $LiKPO_3F$, H_2O se déshydratent respectivement vers 72 et 75°C pour conduire aux sels anhydres $LiNaPO_3F$ et $LiKPO_3F$. Pour ces derniers nous n'avons pas pu préparer de monocristaux. Une parfaite similitude des diagrammes Debye-Scherrer de $LiKPO_3F$ avec ceux de $LiNH_4PO_3F$ ou $LiRbPO_3F$ nous a conduit à mener l'indexation par isotypie avec ces composés. Les résultats obtenus nous permettent de conclure au même groupe d'espace.

Par manque de monocristaux l'indexation de $LiNaPO_3F$ n'a pas été possible. Le diagramme de diffraction X du sel double $LiCsPO_3F$ s'indexe parfaitement dans le système orthorhombique avec des paramètres de maille très voisins de ceux de $LiNH_4PO_3F$. L'impossibilité d'avoir des monocristaux ne nous a pas permis d'en préciser le groupe d'espace.

Dans les tableaux I et II sont indiqués le système cristallin, les paramètres et le volume V_x de la maille, la masse volumique calculée ρ_x et observée ρ_{obs} ainsi que le nombre de motifs par maille.

TABLEAU I

Constantes cristallographiques de $LiM^{I}PO_3F$, $x\,H_2O$
$M^{I} = Na$ $(x = 3)$, $M^{I} = K$ $(x = 1)$.

	$LiNaPO_3F$, $3\,H_2O$	$LiKPO_3F$, H_2O
$a \pm 0,005$ Å...........	7,428	5,426
$b \pm 0,005$ Å...........	9,323	7,474
$c \pm 0,005$ Å...........	6,934	12,544
$\alpha \pm 0,05°$.............	119,16	–
$\beta \pm 0,05°$.............	117,16	109,55
$\gamma \pm 0,05°$.............	98,15	–
$V_x \pm 0,5$ Å^3	329,6	479,5
$\rho_x \pm 0,009$ g/cm^3........	1,834	2,248
$\rho_{obs} \pm 0,006$ g/cm^3	1,825	2,253
Système.................	Triclinique P 1 ou P $\bar{1}$	Monoclinique P $2_1/c$
Z.....................	2	4

TABLEAU II

Constantes cristallographiques de $LiM^{I}PO_3F$

M^{I}........	K	Rb	NH_4	Cs	N_2H_5
$a \pm 0,005$ Å......	5,438	5,484	5,463	5,591	9,220
$b \pm 0,005$ Å......	4,972	5,060	5,049	5,169	5,105
$c \pm 0,005$ Å......	13,869	14,360	14,362	15,127	5,312
$\beta \pm 0,05°$........	91,24	90,77	90,82	–	104,62
$V_x \pm 0,5$ Å^3.......	374,9	398,4	396,1	437,1	242,0
$\rho_x \pm 0,009$ g/cm^3...	2,551	3,177	2,061	3,618	1,894
$\rho_{obs} \pm 0,006$ g/cm^3...	2,496	3,182	2,059	3,612	1,823
Système...........	Monoclin.	Monoclin.	Monoclin.	Ortho.	Monoclin.
Groupe d'espace....	P $2/m$	P $2/m$	P $2/m$	–	P 2_1 ou P $2_1/m$
Z................	4	4	4	4	2

Dans cette série de composés, il apparaît que le degré d'hydratation de ces sels diminue lorsque le numéro atomique de l'alcalin augmente. De plus, quel que soit l'alcalin, un sel anhydre a pu être mis en évidence. Pour les sels anhydres, par substitution de l'alcalin, une évolution structurale se manifeste de $LiNaPO_3F$ jusqu'à $LiN_2H_5PO_3F$. Si $LiKPO_3F$, $LiRbPO_3F$ et $LiNH_4PO_3F$ ont tous une structure monoclinique pseudo-orthorhombique dérivée de la structure orthorhombique de $LiCsPO_3F$, $LiN_2H_5PO_3F$ est lui monoclinique.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) J. DURAND, W. GRANIER, S. VILMINOT et L. COT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 737.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. n° 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés physiques des mélanges diméthylsulfoxyde-carbonate de propylène à* 25°C. Note (*) de Mme JACQUELINE COURTOT-COUPEZ et M. CHRISTIAN MADEC, présentée par M. Gaston Charlot.

Afin d'interpréter l'évolution des paramètres de transfert des ions et des molécules, du carbonate de propylène (CP) à ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde (DMSO), nous avons mesuré les principales constantes physiques de ces milieux à (25,00 ± 0,01)°C. Au sein de ces mélanges, l'intensité des interactions entre les molécules de diméthylsulfoxyde et de carbonate de propylène est relativement faible.

Dans le cadre de nos études sur la solvatation des espèces ioniques et moléculaires dans les milieux binaires contenant du diméthylsulfoxyde [([1]), ([2])], nous nous sommes proposé d'évaluer les coefficients d'activité de transfert de quelques cations, anions et molécules dans les mélanges diméthylsulfoxyde-carbonate de propylène. Dans le diméthylsulfoxyde et le carbonate de propylène purs, les molécules de solvant ne sont pas associées par liaison hydrogène ([3]). Cependant, L. Simeral et R. L. Amey [([4]), ([5])] ont mis en évidence un certain degré d'association qu'ils attribuent à des interactions non spécifiques du type dipôle-dipôle dues au moment dipolaire élevé de leurs molécules ($\mu_{DMSO} = 4{,}03$ D, $\mu_{CP} = 4{,}94$ D) [([6]), ([7])]. A notre connaissance, les mélanges diméthylsulfoxyde-carbonate de propylène n'ont fait l'objet d'aucune étude jusqu'à ce jour. Afin d'interpréter les phénomènes de solvatation des solutés en fonction de la composition du milieu solvant, nous avons entrepris dans un premier temps de mesurer les principales constantes physiques de ces mélanges.

Nous avons représenté dans le tableau I les correspondances entre la fraction molaire (X), la fraction en poids (W) et la fraction en volume (Y) de diméthylsulfoxyde dans chaque mélange.

TABLEAU I

X......	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
W.....	0	0,039	0,078	0,161	0,247	0,338	0,434	0,534	0,641	0,754	0,873	1
Y......	0	0,043	0,086	0,175	0,266	0,360	0,457	0,557	0,660	0,768	0,881	1

Les constantes diélectriques (ε) des milieux ont été mesurées à l'aide d'un appareil « multi-dekameter DK 06-W. T. W. », à la fréquence de 1,8 MHz. Lors des mesures de densité (d) (pycnomètre d'Ostwald) de viscosité η (viscosimètre de type Ubbelhode), le bain thermostatique a été maintenu à (25,00 ± 0,01)°C. Les valeurs obtenues ainsi que celles des indices de réfraction (n) correspondants sont réunies dans le tableau II. Les enthalpies de mélange (ΔH_M), déterminées en utilisant un calorimètre différentiel (« Technochim »), figurent dans le tableau III.

TABLEAU II

X_{DMSO}	ε	ε^{ex}	n	n^{ex} ($\times 10^4$)	η (cP)	η^{ex} ($\times 10^3$)	d_4^{25}	$d_4^{25\ ex}$ ($\times 10^4$)
0........	64,7	0	1,4202	0	2,5024	0	1,1997	0
0,05.....	64	0,08	1,4223	— 7,5	2,4437	— 33	1,1944	—0,8
0,1......	63,3	0,13	1,4239	—20	2,3814	— 69	1,1890	—2,6
0,2......	62	0,41	1,4281	—35	2,2739	—125	1,1787	—1,2
0,3......	60,5	0,53	1,4331	—42	2,1988	—148	1,1679	—4,8
0,4......	59,1	0,81	1,4379	—51	2,1197	—175	1,1573	—6,4
0,5......	57,5	0,94	1,4431	—57	2,0593	—183	1,1469	—6
0,6......	55,7	0,92	1,4491	—54	2,0206	—170	1,1363	—7,6
0,7......	53,8	0,85	1,4551	—51	1,9869	—152	1,1259	—7,2
0,8......	51,8	0,77	1,4620	—39	1,9647	—122	1,1155	—6,8
0,9......	49,5	0,48	1,4683	—33	1,9734	— 61	1,1053	—4,4
1........	{ 46,9 / 46,6 (12) }	0	1,4773	0	1,9829	0	1,0953	0

TABLEAU III

X.........	0	0,079	0,21	0,40	0,50	0,60	0,86	1
ΔH_M (cal.mole^{-1})...	0	23	59	86	80	70	53	0
$\overline{\Delta H}_{DMSO}$............	360	–	212	137	86	59	16	0
$\overline{\Delta H}_{CP}$.............	0	–	18	53	75	88	275	441

A partir des valeurs de ε et de n, nous avons calculé la réfraction molaire (R), la polarisation (P) et le facteur g de Kirkwood par l'intermédiaire de la formule de T. B. Hoover [8]. Les volumes molaires des mélanges (V_M), exprimés en ml.mole^{-1}, sont déduits des mesures de densité. Les volumes molaires partiels des deux constituants des mélanges ($\overline{V}_{CP}$ et $\overline{V}_{DMSO}$) ont été calculés après détermination de la fonction représentant les variations de $1/d$ en fonction de la fraction en poids de diméthylsulfoxyde; l'expression est de la forme $1/d = a_0 + a_1 W + a_2 W^2$. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

X_{DMSO}	R (cm^3)	R^{ex} ($\times 10^3$)	P (cm^3)	P^{ex} ($\times 10^2$)	g	V_M (ml.mole^{-1})	V^{ex} ($\times 10^3$)	$\overline{V}_{CP}$	$\overline{V}_{DMSO}$
0......	21,508	0	81,269	0	1,22	85,097	0	85,1	–
0,05...	21,444	— 4	80,635	8	1,21	84,472	63	85,1	72,5
0,1....	21,356	—15	79,996	16	1,21	83,848	128	85,1	72,4
0,2....	21,207	—27	78,678	27	1,20	82,547	203	85,1	72,2
0,3....	21,089	— 7	77,359	38	1,19	81,259	292	85,2	72,1
0,4....	20,946	—14	76,008	47	1,17	79,933	343	85,3	71,9
0,5....	20,801	—21	74,607	50	1,16	78,569	355	85,4	71,7
0,6....	20,677	— 8	73,179	50	1,14	77,193	356	85,6	71,6
0,7....	20,533	—16	71,704	46	1,12	75,778	318	85,8	71,5
0,8....	20,406	— 5	70,191	37	1,09	74,336	253	86	71,4
0,9....	20,233	— 4	68,610	23	1,06	72,854	147	86,3	71,3
1......	20,137	0	66,954	0	1,01	71,330	0	–	71,3

La connaissance des volumes molaires partiels du diméthylsulfoxyde et du carbonate de propylène permet de calculer leur fraction en volume pour les mélanges correspondants (tableau I).

Les grandeurs d'excès relatives aux différentes caractéristiques physiques des mélanges données dans les tableaux II et IV ont été calculées à partir de la loi des mélanges idéaux, sauf dans le cas de la constante diélectrique d'excès où nous avons utilisé l'expression de D. Decroocq [9] :

$$\varepsilon^{ex} = \varepsilon - (\varepsilon_{DMSO}\, Y + \varepsilon_{CP}\,(1 - Y)),$$

Y étant la fraction en volume de diméthylsulfoxyde.

Discussion. — La densité varie linéairement avec la fraction molaire en l'un ou l'autre des constituants du mélange. Une telle variation signifie que les milieux binaires diméthylsulfoxyde-carbonate de propylène sont assimilables à des mélanges pratiquement idéaux.

Quel que soit le mélange diméthylsulfoxyde-carbonate de propylène considéré, l'enthalpie de mélange est positive. Cette absorption de chaleur est la résultante de deux effets antagonistes. D'une part un effet endothermique lié à la destruction des solvants purs par dilution et d'autre part un effet exothermique dû aux interactions dipolaires entre les molécules de diméthylsulfoxyde et de carbonate de propylène. L'effet global étant caractérisé par une absorption de chaleur, l'énergie d'interaction DMSO-CP est donc inférieure aux énergies d'interaction DMSO-DMSO et CP-CP relatives aux solvants purs.

La viscosité d'excès étant négative, les mélanges sont moins visqueux que les mélanges idéaux correspondants. Par addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène, on accroît le degré de liberté des molécules. Ce phénomène est confirmé par la variation positive du volume molaire d'excès ainsi que par celle des volumes molaires partiels de chacun des constituants. Si l'on applique l'équation de F. Dolezalek [(10), (11)] pour évaluer le terme d'interaction η_{12} dans ces mélanges, la valeur obtenue est faible et constante pour tous les milieux étudiés (tableau V).

Tableau V

X	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
η_{12}	1,90	1,86	1,85	1,89	1,88	1,88	1,89	1,88	1,86	1,90

L'analyse des principales propriétés physiques des milieux binaires diméthylsulfoxyde-carbonate de propylène montre donc qu'au sein de ces mélanges l'intensité des interactions est relativement peu importante. Malgré le moment dipolaire élevé de chacun des constituants, ces milieux mixtes peuvent être assimilés à des mélanges pratiquement idéaux. Étant donné le fort pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde vis-à-vis des cations,

on peut donc attendre une variation importante du coefficient d'activité de transfert des cations dès l'addition de ce solvant au carbonate de propylène.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) J. Courtot-Coupez, M. Le Demezet, A. Laouenan et C. Madec, *J. Electroanal. Chem.*, 29, 1971, p. 21.
(2) J. Courtot-Coupez et C. Madec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4621.
(3) A. Allerhand et P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1715.
(4) R. L. Amey, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 3358.
(5) L. Simeral et R. L. Amey, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 1443.
(6) J. N. Butler, *J. Electroanal. Chem.*, 14, 1967, p. 89.
(7) R. Kempa et W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1936.
(8) T. B. Hoover, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 57.
(9) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(10) R. Reynaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4269.
(11) F. Dolezalek, *Z. Phys. Chem.*, 83, 1913, p. 73.
(12) E. Tommila et R. Yrjovuori, *Suomen Kemistil.*, B 42, 1969, p. 90.

Université de Bretagne occidentale,
Laboratoire
de Chimie analytique,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Établissement de la distribution cationique d'un ferrigallate mixte de cuivre par étude magnétique et spectrométrie Mössbauer.* Note (*) de MM. **Jean Lopitaux, Jean-Claude Tellier, Jacques Foct, Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le dépouillement numérique du spectre Mössbauer et la mesure du moment magnétique moléculaire à saturation du ferrigallate mixte de cuivre $CuFe_{1,2}Ga_{0,8}O_4$ permettent d'attribuer à ce composé la structure spinelle inverse (environ 60 % du gallium est en A). Ce résultat ne peut pas être établi au moyen de l'analyse radiocristallographique.

Le but de la présente Note est d'établir la distribution cationique d'un ferrite spinelle comportant trois cations dont deux sont porteurs, lorsque les méthodes usuelles de l'analyse radiocristallographique sont trop imprécises. Le principe de la méthode consiste à déterminer le rapport d'occupation par le fer des sites octaédriques et tétraédriques au moyen du dépouillement numérique du spectre Mössbauer puis à déduire les positions des autres ions de la valeur du moment magnétique moléculaire à saturation.

Nous nous proposons de déterminer la distribution cationique du mixte $CuFe_{1,2}Ga_{0,8}O_4$ refroidi lentement ([2]). Ce composé quadratique, isomorphe du ferrite cuivrique, appartient au système $CuFe_2O_4$-$CuGa_2O_4$ [([1]), ([2])].

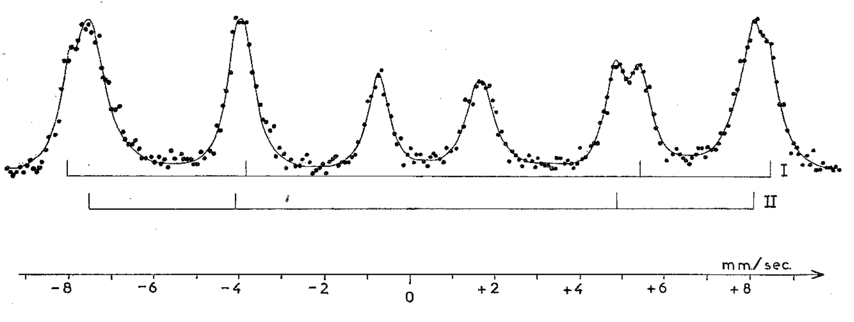
Analyse par spectrométrie Mössbauer. — A température ambiante, le spectre de cet échantillon présente six pics très larges (1,4 et 1,7 mm/s pour les pics moyens et extrêmes) ce qui dénote plusieurs types d'environnement pour le fer. Les positions des pics extrêmes (— 5,95 et 6,47 mm/s) indiquent un champ de l'ordre de 300 kOe. Cette valeur relativement basse s'explique par le faible écart entre la température de l'expérience et la température du point de Curie, 220°C.

Pour séparer plus nettement les pics relatifs aux différents environnements, nous avons effectué un spectre à la température de l'azote liquide. Au voisinage de la vitesse + 5 mm/s on distingue sans ambiguïté deux environnements I et II. Un programme d'ajustement numérique fondé sur des profils lorentziens de largeur variable, permettant d'imposer des contraintes linéaires sur les largeurs et les amplitudes de pics symétriques, conduit pour les environnements I et II aux positions suivantes des pics moyens et extrêmes par rapport au centre du spectre du fer :

Tableau I

Environnement......	I	II
Position (mm/s)..........	—7,99 ± 0,03	—7,50 ± 0,03
	—3,82 ± 0,02	—4,07 ± 0,02
	+5,38 ± 0,03	+4,81 ± 0,02
	+8,47 ± 0,03	+8,03 ± 0,03

La qualité statistique de l'ajustement est appréciée par un test de χ^2. La figure (ci-dessous) situe les points expérimentaux (.) par rapport au spectre calculé (—).



Spectre Mössbauer de $CuFe_{1,2}Ga_{0,8}O_4$ à 80°K.

Nous en déduisons les paramètres hyperfins caractéristiques (tableau II).

TABLEAU II

Environnement	Champ interne H (kOe)	Déplacement isomérique δ (mm/s)	Effet quadrupolaire E_Q (mm/s)
I.	508 ± 5	0,51 ± 0,05	—0,27 ± 0,05
II.	482 ± 3	0,32 ± 0,03	—0,05 ± 0,03

A la lumière des résultats expérimentaux généralement obtenus [(3), (4), (5)] et des calculs par L. C. A. O. de Van der Woude et Sawatzky (6) l'environnement I est attribué aux sites B, l'environnement II aux sites A. L'écart entre les valeurs des déplacements isomériques 0,32 mm/s en A et 0,51 mm/s en B s'explique par la plus forte covalence des liaisons pour Fe^{3+} (A)—O^{2-} que pour Fe^{3+} (B)—O^{2-}.

Les valeurs de l'effet quadrupolaire sont conformes à la symétrie tétraédrique et à la distorsion des sites octaédriques.

La proximité des pics relatifs aux sites octaédriques et tétraédriques au voisinage de — 7,70 et + 8,20 mm/s et la largeur à mi-hauteur importante (0,90 mm/s) ne permettent pas de conclusions sur les densités relatives de ces environnements; par contre, les pics moyens de largeur réduite (0,57 et 0,62 mm/s) sont suffisamment séparés pour que nous calculions le rapport d'occupation des sites octaédriques et tétraédriques par le fer : 1,10.

MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Rappelons que Evans et Hafner (4) ont vérifié la validité du couplage antiparallèle de Néel pour $CuFe_2O_4$ tétragonal : les pics caractéristiques de la transition $\Delta m = 0$ ne figurent plus

sur les spectres Mössbauer lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. Le rapport d'occupation par le fer des sites A et B est en excellent accord avec la distribution cationique établie par diffraction des neutrons [7]. Nous admettrons la validité de ce mode de couplage pour le mixte étudié : la substitution d'ions non porteurs tels Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} de ferrites possédant l'arrangement antiparallèle des moments ne modifie pas la structure magnétique [[8] à [11]].

Soit la formule développée du mixte :

Sites A	Sites B
$Cu_x^{2+}Fe_y^{3+}Ga_{1-x-y}^{3+}$	$Cu_{1-x}^{2+}Fe_{1,2-y}^{3+}Ga_{x+y-0,2}^{3+}O_4^{2-}$

Le moment magnétique moléculaire s'exprime par la relation

$$m = 7 - 10\,y - 2\,x.$$

Les valeurs expérimentales de m et du rapport $[Fe^{3+}]_B/[Fe^{3+}]_A$: respectivement $1{,}55 \pm 0{,}05\ \mu_B$ et $1{,}10 \pm 0{,}05$ impliquent l'absence de cuivre dans les sites tétraédriques et l'occupation d'environ 45 % de ces sites par le gallium.

Étude cristallographique. — Pour différentes teneurs en Cu^{2+} dans les sites tétraédriques, nous avons comparé les valeurs calculées du rapport d'intensité des raies 400 et 422 aux valeurs expérimentales. L'emploi de la méthode de Bertaut [12] se justifie à condition de considérer ce rapport I_{400}/I_{422} très sensible à la distribution ionique et pratiquement indépendant du paramètre d'oxygène, comme l'ont montré Ohnishi et Teranishi [13] dans l'étude du système $CuFe_{2-x}Cr_xO_4$. Les rayonnements couramment utilisés n'entraînent pas de corrections de Hoeln suffisantes pour accroître la faible différence entre les facteurs de diffusion des ions Ga^{3+} et Cu^{2+}. L'utilisation de la radiation k_α du cobalt de longueur très proche de la discontinuité d'absorption du fer permet de séparer le facteur de diffusion de cet élément de ceux du gallium et du cuivre. Cependant, la variation du rapport calculé pour trois valeurs de concentration d'ions Cu^{2+} dans les sites A, reste faible (tableau III). Les formules développées sont déduites de la valeur expérimentale du moment magnétique moléculaire à saturation. Le facteur correctif de température sur le rapport I_{400}/I_{422} est la valeur adoptée par Ohnishi et Teranishi [13].

Tableau III

Sites A			Sites B			I_{400}/I_{422}	I_{400}/I_{422}
Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ga^{3+}	calculé	expérimental
–	0,55	0,45	1	0,65	0,35	2,16	
0,20	0,50	0,30	0,80	0,70	0,50	2,21	2,11
0,40	0,47	0,13	0,60	0,73	0,67	2,30	

La précision sur la mesure des intensités de raies est dans les cas les plus favorables de 5 %. L'étude radiocristallographique ne permet pas d'attribuer au composé $CuFe_{1,2}Ga_{0,8}O_4$ la structure spinelle inverse que l'étude magnétique a décelée. De la même façon, Delorme [14] signale l'impossibilité d'établir la structure du gallate de cuivre $CuGa_2O_4$ par l'analyse radiocristallographique.

(*) Séance du 4 juin 1973.

[1] M. Lenglet et J. C. Tellier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 525.
[2] J. Lopitaux, A. Erb, J. C. Tellier et M. Lenglet, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 131.
[3] J. J. Van loeff, *Physica*, 32, 1966, p. 2102.
[4] B. J. Evans et S. S. Hafner, *J. Phys. Chem. Solids*, 29, 1968, p. 1573.
[5] N. N. Greenwood et T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman et Hall, 1971.
[6] F. Van der Woude et G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.*, B, 4, 1971, p. 3159.
[7] E. Prince et R. G. Treuting, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 1025.
[8] N. P. Kapitanova, *Sov. Phys. Solid State*, 6, 1965, p. 2111.
[9] J. Schulkes et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1651.
[10] M. Lenglet, *Thèse*, Paris, 1965.
[11] J. C. Joubert, *Thèse*, Grenoble, 1965.
[12] F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
[13] H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 35.
[14] C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.

J. L. et M. L. :
I. N. S. C. I. R.,
B. P. nº 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

J. C. T. :
Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale, Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris;*

J. F. :
Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. nº 159,
Parc de Saurupt,
E. N. S. M. I. N.,
54000 *Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates de neptunium-IV.* Note (*)
de M. **Noël Méramedjian**, Mme **Monique Pagès** et M. **William Freundlich**,
présentée par M. Georges Champetier.

Des arséniates de neptunium-IV ont été obtenus par réaction directe entre l'anhydride As_2O_5 et le bioxyde NpO_2. Les conditions opératoires, la stabilité thermique et les spectres de diffraction X de chacun ont été précisés.

Un certain nombre d'arséniates anhydres simples ont été obtenus par traitement thermique de coprécipités préparés en solution aqueuse ([1]). Aucun arséniate d'éléments transuraniens à l'état tétravalent, n'a été signalé jusqu'à présent à notre connaissance. Cette Note concerne l'obtention et l'identification des arséniates de neptunium-IV.

La préparation directe d'arséniates de neptunium par action de l'anhydride As_2O_5 sur le bioxyde NpO_2 s'est avérée possible, contrairement à ce qui a été signalé pour les arséniates de thorium ([1]). La préparation de gels en milieu nitrique, utilisée dans le cas du thorium, risquait d'oxyder le neptunium-IV; par ailleurs, on a pu constater que la réaction entre NpO_2 et As_2O_5 s'effectue avant la décomposition de ce dernier.

Tableau I

$NpAs_2O_7$-α

d	*h k l*	I/I₀	*d*	*h k l*	I/I₀
5,09.......	1 1 1	50	2,55........	2 2 2	15
4,41.......	2 0 0	100	2,45........	2 3 0	10
3,94.......	2 1 0	20	2,023.......	1 3 3	25
3,60.......	2 1 1	25	1,972.......	2 4 0	25
3,12.......	2 2 0	50	1,800.......	2 2 4	10
2,66.......	1 1 3	95	1,607.......	1 1 5	30

La synthèse directe par action de As_2O_5 sur NpO_2 en tube scellé ou à l'air libre conduit à 700°C et avec une montée en température convenable au pyroarséniate de neptunium : $NpAs_2O_7$, de couleur verte. Cependant des traitements thermiques prolongés entre 300 et 400°C donnent des phases différentes selon le mode opératoire. Ainsi, en tube scellé, on observe deux phases (I et II), très stables thermiquement (jusqu'à 1200°C), dont l'analyse thermogravimétrique suggère la formation d'arséniates riches en As_2O_5 (par exemple, pour la phase I, le rapport $As_2O_5/NpO_2 = 4$). Par contre, en tube ouvert, on obtient une phase intermédiaire (III) qui, d'après des mesures gravimétriques, correspondrait au métaarséniate de neptunium-IV : $Np(AsO_3)_4$. Celui-ci est hygroscopique et se déshydrate

TABLEAU II

$Np_3(AsO_4)_4$

d	I/I₀	*d*	I/I₀	*d*	I/I₀	*d*	I/I₀
6,49....	5	2,833...	40	2,144...	10	1,696...	<5
5,96....	15	2,747...	20	2,049...	5	1,609...	<5
4,81....	20	2,693...	25	1,941...	<5	1,520...	<5
4,57....	20	2,623...	<5	1,918...	10	1,495...	<5
4,30....	80	2,540...	10	1,903...	10	1,485...	<5
3,567...	100	2,396...	10	1,854...	<5	1,455...	<5
3,236...	15	2,348...	5	1,840...	<5	1,424...	<5
3,023...	65	2,235...	5	1,824...	<5	1,408...	<5
2,955...	15	2,211...	5	1,784...	<5	1,376...	<5
2,868...	<5	2,171...	5	1,751...	<5	1,346...	<5
				1,710...	<5	1,342...	<5

$Np_3(AsO_4)_4$ se dissocie dès 900°C en donnant du bioxyde de neptunium.

facilement par chauffage. Il se décompose vers 700°C en donnant le pyroarséniate $NpAs_2O_7$. Ce dernier cristallise dans le système cubique simple avec le paramètre $a = 8{,}82 \pm 0{,}01$ Å, il est isotype de la série des pyrophosphates AP_2O_7 (A = Si, Ti, Zr, Sn, Hf, U et Th) et du pyroarséniate $ThAs_2O_7$-α [(1), (2), (3)].

Signalons qu'une suspension d'hydroxyde de neptunium $Np(OH)_4$ dans l'acide arsénique (rapport As/Np = 4) chauffée vers 200°C donne un extrait sec amorphe dont l'hydrate a un spectre de diffraction X semblable à celui de l'hydrate du métaarséniate.

Le pyroarséniate de neptunium-IV se décompose dès 800°C en orthoarséniate, de couleur marron, selon la réaction

$$3\,NpAs_2O_7 \rightarrow Np_3(AsO_4)_4 + As_2O_3\nearrow + O_2\nearrow$$

Son spectre Debye-Scherrer est voisin de celui de l'orthoarséniate de thorium.

$Np_3(AsO_4)_4$ se dissocie dès 900°C en donnant du bioxyde de neptunium.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) G. LE FLEM, J. LAMIC et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1880.
(2) G. LEVY et G. PEYRONNEL, *Z. Kristall*, A, 92, 1935, p. 190.
(3) A. BURDESE et M. LUCCO-BORLERA, *Annali di Chimica*, 1963, p. 1570.

Institut du Radium,
Laboratoire Curie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau composé de l'europium + II : EuFCl.* Note (*) de MM. **Bernard Tanguy, Michel Pezat, Christian Fontenit** et **Claude Fouassier**, transmise par M. Henri Moureu.

L'action de EuF_2 sur $EuCl_2$ conduit à un fluorochlorure d'europium EuFCl de structure PbFCl. Les propriétés magnétiques de EuFCl entre 77 et 300 K, ainsi que les propriétés optiques de $Sr_{1-x}Eu_xFCl$ ont été étudiées.

Du fait de la proximité de leur rayon ionique l'europium + II et le strontium ont un comportement cristallochimique souvent voisin. C'est ainsi que nous avons antérieurement préparé et étudié Eu_4OX_6 (1) et $Eu_2B_5O_9X$ (X = Cl, Br) (2) isotypes des composés correspondants du strontium [(3), (4)]. L'existence de SrFCl permettait donc d'envisager celle de EuFCl.

a. Préparation et étude cristallographique. — Nous avons étudié le système EuF_2-$EuCl_2$. Le fluorure et le chlorure sont obtenus par réduction des composés correspondants de l'europium + III à 900 et 700°C respectivement par l'hydrogène désoxygéné par passage sur la limaille de fer. Les constituants de départ sont mélangés en toutes proportions par broyage sous argon sec et désoxygéné en raison de l'hygroscopicité du chlorure et du caractère fortement réducteur de l'europium + II. Placés en creusets de molybdène, ils sont introduits dans une bombe d'alumine et chauffés sous pression d'argon d'un bar.

L'analyse radiocristallographique, après traitements d'une dizaine d'heures à 700°C suivis d'une trempe à l'air, ne laisse apparaître qu'une seule phase ternaire de composition EuFCl.

L'analyse chimique confirme la composition du produit obtenu :

Tableau

	% théor.	% exp.
Eu	73,60	73,4 ± 0,5
F	9,20	9,1 ± 0,2
Cl	17,19	17 ± 0,3

L'europium est dosé par complexométrie, le fluor par ionométrie à l'aide d'une électrode « Orion », le chlore par conductimétrie.

Le fluorochlorure se présente sous forme de poudre de couleur gris-vert. remarquablement stable vis-à-vis de l'eau à température ambiante.

EuFCl cristallise dans le système quadratique avec une structure de type PbFCl (groupe P $4/n\ m\ m$). Les paramètres de la maille quadratique sont :

$$a = 4{,}075 \pm 0{,}006 \text{ Å}; \quad c = 7{,}080 \pm 0{,}008 \text{ Å}.$$

La densité mesurée ($d_{exp} = 5{,}80 \pm 0{,}05$) implique deux motifs par maille ($d_{calc} = 5{,}833$).

b. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Elles ont été étudiées de 77 à 300 K pour des champs variant de 0 à 20 000 Oe à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner. Dans le domaine de température

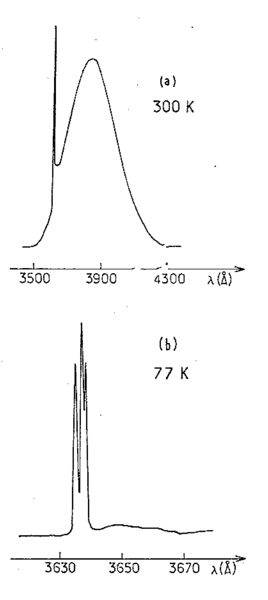


Fig. 1. — Spectres d'émission de $Sr_{0,99}Eu_{0,01}FCl$ à 300 K (*a*) et 77 K (*b*) (excitation à 2 537 Å).

considéré la susceptibilité suit une loi de Curie. Le moment magnétique effectif mesuré (7,8 μ_B) est en bon accord avec la valeur calculée (7,94 μ_B) pour un ion dans l'état fondamental $^8S_{7/2}$.

c. PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE $Sr_{1-x}Eu_xFCl$. — Tandis que la fluorescence des ions lanthanides trivalents correspond à des transitions entre niveaux $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^n$, celle de l'europium + II résulte généralement de transitions $4f - 5d$. Cependant en 1971 M. V. Hoffman a montré lors d'une étude effectuée à la General Electric Company que des fluorures ternaires obtenus antérieurement au laboratoire et dopés à Eu^{2+} [(5), (6)] comportaient des transitions internes à la configuration $4f^7$ depuis le premier niveau excité $^6P_{7/2}$ (7). L'étude des propriétés luminescentes des solutions solides $Sr_{1-x}Eu_xFCl$ nous a permis d'observer également ce type de transitions. Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent les spectres de fluorescence de la phase pour $x = 0{,}01$ à 300 et 77 K. A 300 K on observe une bande large caractéristique des transitions $5d^1\ 4f^6 \rightarrow 4f^7$ dont le maximum se

situe à 3 880 Å et une raie fine caractéristique d'une transition depuis le niveau $^6P_{7/2}$. A 77 K seules apparaissent les transitions depuis les composantes Stark de $^6P_{7/2}$. Ainsi que le montre l'étude du spectre d'excitation, ce comportement s'explique par la proximité de la limite inférieure

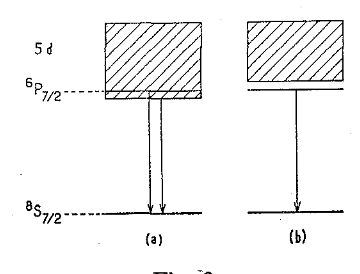


Fig. 2.

de la bande 5 *d* et du niveau $^6P_{7/2}$. Ce niveau interne à la bande 5 *d* à 300 K se situe en dessous à 77 K (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

L'analyse approfondie des propriétés magnétiques de EuFCl à basse température, ainsi que celle des propriétés optiques des solutions solides $M_{1-x}Eu_xFCl$ (M = Ca, Sr, Ba) fera l'objet d'une prochaine publication ([8]).

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) B. Tanguy, B. Frit, A. Levasseur, R. Olazcuaga et C. Fouassier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1239.

(2) C. Fouassier, A. Levasseur et P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, 3, 1971, p. 206.

(3) B. Frit, B. Tanguy et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2190.

(4) B. Frit, M. Moakil Chbany, B. Tanguy et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 127.

(5) J. Ravez et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2545.

(6) J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1584.

(7) M. V. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.*, 118, n° 6, 1971, p. 933.

(8) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

Service de Chimie
minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de thiéno-*[3.2-*b*], *sélénolo-*[2.3-*b*] *et sélénolo-*[3.2-*b*] *pyridines*. Note (*) de MM. **Francis Outurquin**, **Guy Ah-Kow** et **Claude Paulmier**, transmise par M. Georges Champetier.

Au cours de l'étude des sélénolopyridines que nous avons entreprise, nous avons synthétisé les sélénolo-[2.3-*b*] et [3.2-*b*] pyridines à partir des deux mononitro sélénophènes. La méthyl-2 sélénolo-[3.2-*b*] pyridine est isolée en utilisant l'acétamido-3 sélénophène comme produit de départ.

Quelques substitutions électrophiles ont été effectuées sur les sélénolopyridines.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit la synthèse des sélénolo-[2.3-*c*] et [3.2-*c*] pyridines à partir de dérivés carbonylés du sélénophène. Pour compléter notre étude nous avons synthétisé les sélénolo-[2.3-*b*] et sélénolo-[3.2-*b*] pyridines. La première vient d'être récemment préparée par Pirson et Christiaens (2) qui ont utilisé une autre voie que la notre. La nitration du sélénophène a déjà été étudiée. Nous avons dans un premier temps travaillé selon les indications de la littérature [(4), (5)] et, outre les deux mononitrosélénophènes, nous avons isolé le dinitro-2.4 sélénophène (10 % du mélange). Le rendement global est de 15 %. En nitrant le sélénophène à — 40°C nous obtenons seulement les deux mononitrosélénophènes avec un rendement de 30 %. La séparation est effectuée par chromatographie sur « Florisil » (élution éther de pétrole). Nous vérifions les proportions des deux isomères (70 % de nitro-2 sélénophène).

Le nitro-2 sélénophène est obtenu en premier (F 32-34°C). Une deuxième chromatographie est indispensable pour purifier l'autre isomère (F 72-74°C).

La réduction de ces composés nitrés s'effectue au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique et l'hexachlorostannate formé peut être isolé. En opérant, selon Klemm (3), nous synthétisons les deux sélénolopyridines (Rdt = 50 %).

NO_2 ; HCl / Sn ; $[\ldots NH_3^+]_2 SnCl_6^=$; $ZnCl_2$, EtOH / $(EtO)_2CH-CH_2-CH(OEt)_2$; Se ; N ; I

NO_2 ; HCl / Sn ; $[\ldots NH_3^+]_2 SnCl_6^=$; $ZnCl_2$, EtOH / $(EtO)_2CH-CH_2-CH(OEt)_2$; Se ; N ; II

Cependant, l'obtention difficile du nitro-3 sélénophène à l'état pur, nous a incités à rechercher une autre méthode de synthèse de la sélénolopyridine (II) et de son isostère thiophénique. Les acétamido-3 thiophène

et sélénophène sont préparés par réaction de Schmidt sur le dérivé acétylé correspondant, avec un très bon rendement (75 à 80 %).

Acétamido-3 thiophène ([6]), F 147-8°C. Spectre de RMN (solvant $CDCl_3$) :

$\delta H_2 = 7,55.10^{-6}$, $\delta H_4 = 7,05$, $\delta H_5 = 7,25$, $\delta H_{CH_3} = 2,15$ (Réf. TMS)

Acétamido-3 sélénophène (III), F 133°C. Spectre de RMN (solvant $CDCl_3$) :

$\delta H_2 = 8,15.10^{-6}$, $\delta H_4 = 7,32$, $\delta H_5 = 7,90$, $\delta H_{CH_3} = 2,13$.

Dans les deux cas les valeurs des constantes de couplage coïncident avec celles de l'hétérocycle fondamental.

TABLEAU I

Spectres de RMN des sélénolo-[2.3-*b*] *pyridines*

N° composé F (°C)	δ (10⁻⁶) (Réf. TMS) H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	Solvant	Couplages (Hz)
(I) huile	8,40	7,14	7,88	7,33	7,98	CCl_4	$J_{2-3} = 4,6$ $J_{3-4} = 8,1$ $J_{2-4} = 6,4$ $J_{5-6} = 6,4$
(V) 138	8,79 8,75	7,73 7,60	8,84 9,0	– –	9,91 9,52	DMSO $CDCl_3$	$J_{3-4} = 8,0$ $J_{2-3} = 5,0$ $J_{2-4} = 1,8$
(VI)	8,60	7,42	8,10	–	8,09	$CDCl_3$	$J_{2-3} = 4,2$ $J_{3-4} = 8,0$ $J_{2-4} = 1,5$

TABLEAU II

Spectres de RMN des sélénolo-[3.2-*b*] *pyridines*

N° composé F (°C)	δ (10⁻⁶) (Réf. TLS) H_2	H_3	H_4	H_6	H_7	CH_3	Solvant	Couplages (Hz)
(II) 30	8,58	7,05	8,12	8,16	7,75	–	CCl_4	$J_{2-3} = 4,6$ $J_{3-4} = 8,5$ $J_{2-4} = 1,6$ $J_{6-7} = 6,5$
(VII) (R = H) 187	8,80	7,57	8,90	9,72	–	–	Acétone	$J_{2-3} = 4,6$ $J_{3-4} = 8,0$ $J_{2-4} = 1,6$
(IV) 47-48	–	7,15	8,32	8,48	7,71	2,62	»	$J_{3-4} = 8,4$ $J_{6-7} = 6,0$
(VII) (R = CH_3) 98	–	7,33	8,24	9,42	–	2,75	$CDCl_3$	$J_{3-4} = 8,5$
(VIII) 82	8,85	7,29	8,25	8,31	–	–	$CDCl_3$	$J_{3-4} = 8,0$ $J_{2-3} = 4,6$ $J_{2-4} = 1,6$

Le traitement de l'acétamido-3 thiophène en milieu chlorhydrique puis l'action du diacétal du dialdéhyde malonique en présence de chlorure de zinc conduit à la thiéno-[3.2-*b*] pyridine ([3]) avec un bon rendement (80 %).

Par contre, le dérivé (III) fournit, dans les mêmes conditions, la méthyl-2 sélénolo-[3.2-*b*] pyridine (IV). Aucune explication n'a encore été trouvée en ce qui concerne la différence de réactivité des deux amides isostères.

$COCH_3$ — N_3H, $CHCl_3$, 0-10°C → $NH-COCH_3$ — HCl → [NH_2, HCl] — Cl_2Zn, EtOH, $(EtO)_2CHCH_2-CH(OEt)_2$ →

$NH-COCH_3$ (III) — HCl, Cl_2Zn, EtOH, $(EtO)_2CH-CH_2-CH(OEt)_2$ → CH_3 (IV)

La nitration des trois sélénolopyridines (I), (II) et (IV) ne peut être ràalisée que dans l'acide sulfurique et les rendements en sont variables. La nitro-7 sélénolo-[3.2-*b*] pyridine (VII) n'a été isolée qu'à l'état de traces.

NO_3K, SO_4H_2 → NO_2 (V)

Br_2, SO_4H_2, SO_4Ag_2 → Br (VI)

R = H et CH_3

NO_3K, SO_4H_2 → NO_2, R (VII) R = H et CH_3

Br_2, SO_4H_2, SO_4Ag_2 → Br, R (VIII) R = H

La bromation effectuée selon Derbyshire et Waters ([7]) conduit à une substitution sur la même position du cycle sélénophénique. Ces résultats

sont en accord avec ceux observés lors de la nitration des thiénopyridines homologues [8].

Nous portons dans les tableaux I et II les caractéristiques des spectres de RMN de ces différentes pyridines.

(*) Séance du 14 mai 1973.

[1] F. Outurquin, C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1696.

[2] P. Pirson et L. Christiaens, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 704.

[3] L. R. Klemm, C. E. Kloppenstein, R. Zell, D. M. Mc Coy et R. A. Klemm, *J. Org. Soc.*, 34 (2), 1969, p. 347.

[4] S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 11, 1936, p. 775.

[5] Yu. K. Yur'ev et E. L. Saïtseva, *Zhur. Obschei. Khim.*, 29, 1959, p. 1087.

[6] W. Steinkopf et G. Lutzkendorf, *Ann.*, 403, 1914, p. 17.

[7] D. H. Derbyshire et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 573.

[8] L. R. Klemm, R. Zell, I. T. Barnish, R. A. Klemm, C. E. Klopfensteli et D. M. Mc Coy, *J. Heterocycl. Chem.*, 7 (2), 1970, p. 373.

Laboratoire de Chimie organique
(hétérocycles),
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de formyl pyridazines.* Note (*) de MM. **Alain Turck, Guy Queguiner, Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons réduit les pyridazines dicarboxylate d'éthyle-3.4 et -4.5 par des hydrures métalliques. Des aldéhydes esters et des dialdéhydes ont été synthétisés. Un dérivé de la triformyl-3.4.6 pyridazine a été obtenu.

La réduction des diesters de la pyridazine par les hydrures métalliques a été très peu étudiée; Adembri et de Sio [1] en 1967 ont réduit la pyridazine dicarboxylate d'éthyle-4.5 I par l'hydrure d'aluminium-lithium et ont condensé directement le dialdéhyde III formé avec l'hydrazine. Nous avons pratiqué cette réduction en contrôlant les quantités d'hydrure métallique introduites dans le milieu réactionnel, et nous avons pu ainsi isoler l'aldéhyde ester II puis le dialdéhyde III.

Ces produits ont été caractérisés par leurs acétals IV et V.

IV : Diéthoxyméthyl-4 pyridazine carboxylate d'éthyle-5.

Analyse : Calculé %, C 56,70; H 7,1; N 11,0; Trouvé %, C 56,30; H 7,2; N 10,7.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 acétal) 1,25; H (CH_3 ester) 1,45; H (CH_2 acétal) 3,7 ; H (CH_2 ester) 4,52; H (CH acétal) 6,24; H_3 9,45; H_6 9,60.

V : Bis-diéthoxyméthyl-4.5 pyridazine.

Analyse : Calculé %, C 59,10; H 8,45; N 9,86; Trouvé %, C 58,8; H 8,55; N 9,8.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3) 1,22; H (CH_2) 3,57; H (CH) 5,82; $H_{3\ et\ 6}$ 9,35.

Le dialdéhyde III est obtenu avec un mauvais rendement car des réactions compétitives se produisent (réductions du cycle pyridazinique et des fonctions aldéhydes).

Nous avons également étudié les réductions de la pyridazine dicarboxylate d'éthyle-3,4 VI *a* [2] et de la méthyl-6 pyridazine dicarboxylate

d'éthyle-3,4 VI *b* ([3]). Comme précédemment, nous avons obtenu les aldéhydes esters intermédiaires VII *a* et VII *b*, puis les dialdéhydes VIII *a* et VIII *b*; ces produits ont été caractérisés par leurs acétals.

Nous avons observé qu'un substituant à effet + I (CH_3) favorisait la réduction de la fonction ester par rapport à la réduction du cycle pyridazinique. Les rendements en aldéhyde ester VII *b* sont supérieurs à ceux constatés en aldéhyde ester VII *a*. Les produits obtenus sont décrits ci-dessous :

R = H : VI *a*, VII *a*, VIII *a*, IX *a*, X *a*.
R = CH_3 : VI *b*, VII *b*, VIII *b*, IX *b*, X *b*.

VII *b* : Formyl-3 méthyl-6 pyridazine carboxylate d'éthyle-4.

Analyse : Calculé %, C 55,67; H 5,15; N 14,43; Trouvé %, C 55,8; H 5,3; N 15,0.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 ester) 1,4 ; H (CH_3 en 6) 2,88; H (CH_2 ester) 4,45; H_5 7,5; H (CHO) 10,35.

VIII *b* : Diformyl-3.4 méthyl-6 pyridazine.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 en 6) 2,90; H_5 7,70; H (CHO en 3) 10,45; H (CHO en 4) 10,75.

IX *a* : Diéthoxyméthyl-3 pyridazine carboxylate d'éthyle-4.

Analyse : Calculé %, C 56,7; H 7,13; N 11,02; Trouvé %, C 57,1; H 7,1; N 10,8.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 acétal) 1,27; H (CH_3 ester) 1,42; H (CH_2 acétal) 3,78; H (CH_2 ester) 4,45; H (CH acétal) 6,08; H_5 7,58; H_6 9,28; $J_{5,6}$ 5 Hz.

IX *b* : Diéthoxyméthyl-3 méthyl-6 pyridazine carboxylate d'éthyle-4.

Analyse : Calculé %, C 58,14; H 7,46; N 10,44; Trouvé %, C 57,9; H 7,5; N 10,6.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 acétal) 1,24; H (CH_3 ester) 1,40; H (CH_2 acétal) 3,75; H (CH_2 ester) 4,3; H (CH acétal) 6,0; H_5 7,43; H (CH_3 en 6) 2,75.

X *a* : Bis-diéthoxyméthyl-3.4 pyridazine.

Analyse : Calculé %, C 59,14; H 8,51; N 9,85; Trouvé %, C 59,1; H 8,6; N 10,0.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 acétal 4) 1,22; H (CH_3 acétal 3) 1,23; H (CH_2 acétals 3 et 4) 3,7; H (CH acétal 4) 5,82; H (CH acétal 3) 6,10; H_5 7,78; H_6 9,20; $J_{5,6}$ 5 Hz.

X *b* : Bis-diéthoxyméthyl-3.4 méthyl-6 pyridazine.

Analyse : Calculé %, C 60,1; H 8,70; N 9,45; Trouvé %, C 60,1; H 8,7; N 9,5.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 acétals 3 et 4) 1,22; H (CH_3 en 6) 2,7; H (CH_2 acétals) 3,7; H (CH acétal en 4) 5,76; H (CH acétal en 3) 6,5; H_5 7,65.

Les positions des fonctions aldéhyde et ester du composé VII *b* ont été déterminées en l'oxydant en acide ester XI que l'on a ensuite décarboxylé. Le spectre de RMN du produit obtenu est celui de la méthyl-6 pyridazine carboxylate d'éthyle -4 : XII.

CH3 COOEt N N CHO VIIb

CH3 COOEt N N COOH XI

CH3 COOEt N N XII

XII : Méthyl-6 pyridazine carboxylate d'éthyle-4.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 ester) 1,41; H (CH_3 en 6) 2,81; H (CH_2 ester) 4,36; H_5 7,83; H_3 9,60.

Nous avons oxydé la bis-diéthoxyméthyl-3.4 méthyl-6 pyridazine X *b* par l'anhydride sélénieux. La formyl-6 bis-diéthoxyméthyl-3.4 pyridazine XIII a été obtenue puis acétalisée en tri-diéthoxyméthyl-3.4.6 pyridazine XIV.

CH3 CH OEt OEt N N CH OEt OEt Xb

CHO CH OEt OEt N N CH OEt OEt XIII

OEt EtO-CH CH OEt OEt N N CH OEt OEt XIV

XIII : Formyl-6 bis-diéthoxyméthyl-3.4 pyridazine.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H (CH_3 acétal en 4) 1,21; H (CH_3 acétal en 3) 1,23; H (CH acétal en 4) 5,9; H (CH acétal en 3) 6,12; H_5 8,35; H (CHO en 6) 10,4.

XIV : Tri-diéthoxyméthyl-3.4.6 pyridazine.

Analyse : Calculé %, C 59,0; H 8,8; N 7,3; Trouvé %, C 59,0; H 9,0; N 7,0.

Ces dérivés formylés de la pyridazine offrent des possibilités de synthèse intéressantes pour la préparation de nouveaux hétérocycles pyridaziniques à noyaux condensés [4].

(*) Séance du 21 mai 1973.

[1] G. Adembri, F. de Sio, R. Neri et M. Scotton, *Chem. Commun. Eng.*, 19, 1967, p. 1006.

[2] M. Singermann et R. Castle, *J. Het. Chem.*, 4, 1967, p. 395.

[3] R. G. Jones, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 956.

[4] A. Turck, G. Queguiner et P. Pastour, *J. Het. Chem.* (publication en cours).

Institut national supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des hétérocycles séléniés*, Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Pierre Perin**, **Gilbert Kirsch** et Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs utilisent une modification, appropriée à la série séléniée, de la méthode de Hauptmann de synthèse des thiophènes et pyrroles substitués et obtiennent le tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[*b*] sélénophène, le tétrahydro-5.6.7.8-4 H-cyclohepta-[*b*] sélénophène, le dihydro-4.5 naphto-[1.2-*b*] sélénophène et le dihydro-10.11 phénanthro-[2.1-*b*] sélénophène. La substitution élcctrophile des deux premiers composés séléniés se fait exclusivement en position-2.

Récemment a été décrite, à partir du chloro-2 nitro-5 benzaldéhyde du diséléniure sodique et de l'acide chloracétique une technique de préparation du nitro-5 benzo-[*b*] sélénophène [([1]), ([2])] avec un rendement assez faible et d'application aléatoire pour la synthèse d'autres composés séléniés.

La méthode de Hauptmann ([3]) de condensation des composés formylés α-chlorés avec les esters thioglycoliques α-substitués ou non est peu applicable telle quelle à la série séléniée, les acides ou esters sélénoacétiques étant difficilement accessibles. Par contre la condensation simultanée du composé formylé α-chloré approprié avec le séléniure disodique ([4]) fraîchement préparé et le bromacétate d'éthyle a conduit d'emblée au composé sélénié correspondant carbéthoxylé en -2, avec de bons rendements (entre 60 et 80 %), suivant le schéma réactionnel :

CHO, Cl $\xrightarrow[\text{Br CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]{\text{Na}_2\text{Se}}$ Se, $CO_2C_2H_5$

Nous avons obtenu ainsi à partir du chloro-2 formyl-1 cyclohexène-1 ([5]) le carbéthoxy-2 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[*b*] sélénophène (I) (Rdt 70 %) saponifié en l'acide correspondant (II). Ce dernier est décarboxylé facilement (Rdt 87 %) par chauffage dans la quinoléine et la poudred e cuivre en tétrahydro-4.5.6.7 benzo-[*b*] sélénophène (III).

$(CH_2)_n$, Se, R

(I)	$n=4$,	R = $COOC_2H_5$	(V)	$n=5$,	R = $COOC_2H_5$
(II)	$n=4$,	R = COOH	(VI)	$n=5$,	R = COOH
(III)	$n=4$,	R = H	(VII)	$n=5$,	R = H
(IV)	$n=4$,	R = $COCH_3$	(VIII)	$n=5$,	R = $COCH_3$

De même à partir du chloro-2 formyl-1 cycloheptène-1 ([6]) nous obtenons successivement le carbéthoxy-2 tétrahydro-5.6.7.8-4 H-cyclohepta-[*b*] sélé-

nophène (V) l'acide carboxylique correspondant (VI) et le tétrahydro-5.6.7.8-4 H-cyclohepta-[b] sélénophène (VII).

Les deux hétérocycles (III) et (VII) condensés, suivant Friedel-Crafts, avec le chlorure d'acétyle ($AlCl_3$) donnent les méthyl-cétone (IV) et (VIII) de façon univoque avec 90 % de rendement.

(IX)

(X) R = $COOC_2H_5$
(XI) R = COOH
(XII) R = H

(XIV) R = $COOC_2H_5$
(XV) R = COOH
(XVI) R = H

A partir du chloro-1 dihydro-3.4 formyl-2 naphtalène (IX) ([6]), nous obtenons successivement le carbéthoxy-2 dihydro-4.5 naphto-[1.2-b] sélénophène (X) (Rdt 65 %), l'acide carboxylique correspondant (XI) et le dihydro-4.5 naphto-[1.2-b] sélénophène (XII).

A partir du chloro-1 dihydro-3.4 formyl-2 phénanthrène (XIII) nous obtenons le carbéthoxy-2 dihydro-10.11 phénanthro-[1.2-b] sélénophène (XIV), l'acide (XV) correspondant et le dihydro-10.11 phénanthro-[1.2-b] sélénophène (XVI).

La déshydrogénation des hydrocomposés séléniés (III), (XII) et (XVI) par le soufre [pour (III), (XII)] ou le sélénium [pour (XVI)] nous donnent des mélanges complexes contenant en majeure partie les produits de craquage de la molécule. L'emploi de réactifs de déshydrogénation plus doux est en cours ainsi que l'application de cette technique pour la synthèse des sélénolo-benzo-[b] furannes et sélénolo-quinoléines.

Description de composés nouveaux obtenus :

(I) $C_{11}H_{14}O_2Se$, $É_{15}$ 178°, huile jaune, n_D^{20} 1,5588; acide correspondant (II) $C_9H_{10}O_2Se$, paillettes incolores (benzène), F 186°; amide de cet

acide $C_9H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène éther de pétrole), F 171°.

(III) $C_8H_{10}Se$, $É_{15}$ 100°, liquide réfringent incolore et mobile, n_D^{20} 1,5912.

(IV) $C_{10}H_{12}OSe$, $É_{15}$ 168°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6100; oxime de cette cétone $C_{10}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 145,5; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{16}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes grenat (benzène-alcool), F 270°.

(V) $C_{12}H_{16}O_2Se$, $E_{0,7}$ 148°, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,5659; acide (VI) correspondant $C_{10}H_{12}O_2Se$ paillettes beiges (benzène-éther de pétrole), F 187°; amide de cet acide $C_{10}H_{13}OSeN$, aiguilles incolores (benzène éther de pétrole), F 173°.

(VII) $C_9H_{12}Se$, $É_{15}$ 115°, liquide incolore mobile n_D^{20} 1,5842,

(VIII) $C_{11}H_{14}OSe$, $É_{16}$ 189°,5, paillettes jaune pâle (alcool méthylique), F 51°, oxime $C_{11}H_{15}OSeN$, paillettes incolores (benzène éther de pétrole), F 135°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{17}H_{18}O_4SeN_4$, paillettes grenat (benzène), F 214°,5.

(IX) $C_{11}H_9OCl$ $É_2$ 133°, paillettes jaunes (éther de pétrole), F 36,5 [F 37° (6)].

(X) $C_{15}H_{14}O_2Se$, $É_{13}$ 190°, paillettes beiges (alcool méthylique), F 63°,5;

(XI) $C_{13}H_{10}O_2Se$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 198°; amide correspondant $C_{13}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 166°.

(XII) $C_{12}H_{10}Se$, $E_{2,5}$ 140°, huile jaune, n_D^{20} 1,6873.

(XIII) $C_{15}H_{11}OCl$ (obtenu avec 92 % par réaction de Vilsmeier sur la téthanthrénone-1), paillettes jaune pâle (alcool), F 86°,5.

(XIV) $C_{19}H_{16}O_2Se$, $É_2$ 230°, paillettes jaunes (benzène), F 134°,5; acide (XV) $C_{17}H_{12}O_2Se$, cristaux incolores (alcool), F 300°; amide correspondant $C_{17}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 258,5°.

(XVI) $C_{16}H_{12}Se$, $É_{32}$ 220°, paillettes incolores (alcool), F 160°; picrate $C_{22}H_{15}O_7SeN_3$ paillettes grenat (alcool absolu), F 117°; TNF $C_{29}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes grenat (alcool absolu), F 197°.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) M. Vafai et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75, 1966, p. 151.
(2) G. Maréchal, A. Ruwet, M. Renson et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79, 1970, p. 601.
(3) S. Hauptmann, M. Weissenfels, M. Scholz, E. M. Werner, H. J. Köhler et J. Weisflog, *Tetrahedron Letters*, (11), 1968, p. 1317.
(4) M. L. Bird et F. Challenger, *J. Chem. Soc.* 1942, p. 571.
(5) *Organic Syntheses*, 46, 1966, p. 18.
(6) W. Ziegenbein et W. Lang, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2743.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Île du Saulcy,
57000 Metz.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'une diphosphine chirale liée à une résine polystyrène insoluble et exemple d'utilisation en catalyse asymétrique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Poulin**, **Willy Dumont**, **Tuan-Phat Dang** et **Henri B. Kagan**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Une diphosphine chirale liée par covalence à une résine polystyrène a été préparé ainsi que son complexe de rhodium. Le complexe insoluble catalyse l'hydrosilylation de l'acétophénone d'une manière comparable au catalyseur soluble correspondant et peut être facilement recyclé.

Un développement important de la synthèse asymétrique a été la possibilité de réaliser des catalyses asymétriques grâce à l'emploi de catalyseurs chiraux. Des rendements optiques de l'ordre de 70-90 % ont été ainsi récemment obtenus en utilisant des complexes optiquement actifs à base de rhodium [(1), (2), (3)], de nickel (4) ou de cobalt (5). Le matériel auxiliaire chiral nécessaire à toute synthèse asymétrique se trouve ici utilisé en quantité minime car il se trouve incorporé dans le catalyseur. Une nouvelle amélioration pourrait, en principe, être apportée si on avait la possibilité de récupérer et de recycler le catalyseur chiral. Nous avons effectué des recherches dans cette direction en préparant pour la première fois un complexe chiral greffé sur un polymère synthétique insoluble, de manière à avoir un moyen aisé de récupération du catalyseur.

Ayant eu l'occasion de constater (1) la grande stéréosélectivité des réductions d'oléfines effectuées en présence du complexe [**5**, Rh, Cl, solvant] nous avons préparé l'analogue **4** de la diop **5** (diop = isopropylidène-2,3 dihydroxy-2,3 bis (diphényl-phosphino)-1,4 butane). Le support choisi a été une résine commerciale « Merrifield » (6) (polystyrène réticulé par 2 % de divinylbenzène et chlorométhylée à 0,7 méquiv par gramme de résine).

Par oxydation de **1** au DMSO selon (7) puis acétalisation par le (+)-ditosyl-1,4 threitol on obtient le ditosylate **3**. Celui-ci est traité par LiP Φ_2 et conduit à la diphosphine insoluble **4**. L'agitation en solution benzénique du bis-[chloro (éthylène)$_2$ rhodium] (8) avec la diphosphine **4** dans un rapport **4**/Rh = 2 se traduit par la disparition totale du rhodium soluble et la formation du complexe **5**.

Nous avons utilisé le complexe **6** comme catalyseur d'hydrogénation d'oléfines simples telles que le styrène et comme catalyseur d'hydrosilylation des cétones. Il est connu que des complexes du platine (9), du ruthénium (10), du rhodium [(10), (11)] sont capables de catalyser l'hydrosilylation des carbonyles. Nous avons éprouvé le comportement de notre complexe **6** en considérant la réduction de l'acétophénone par divers

silanes. Si par exemple on oppose 2 moles de diphényl-silanes $H_2Si(C_6H_5)_2$ à une mole d'acétophénone en solution benzénique en présence du complexe soluble [Rh Cl, (+)-diop, solvant] on récupère après traitement un phényl-méthyl-carbinol optiquement actif. Le siloxane intermédiaire n'est pas

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2Si(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OSiH(C_6H_5)_2}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

isolé mais directement hydrolysé par HCl en milieu acétone-eau. L'alcool S (—) est obtenu par distillation avec un rendement de 90 % et une pureté optique de 28 %.

Si on effectue la même réaction en utilisant le complexe insoluble **6** on obtient avec le même rendement le S (—)-phényl-méthyl-carbinol avec une pureté optique de 29 %. Le catalyseur qui a été simplement séparé par filtration avant hydrolyse peut être introduit dans une deuxième expérience (rendement chimique : 90 %; rendement optique : 22 %).

Cette expérience démontre qu'il est possible dans certains cas d'utiliser des complexes chiraux du rhodium fixés sur un polymère synthétique insoluble qui facilite la récupération du complexe pour une nouvelle opération. Des recherches sont en cours pour développer cet aspect particulier de la catalyse asymétrique.

(*) Séance du 4 juin 1973.
(1) H. B. KAGAN et T. P. DANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6429.
(2) L. HORNER et H. SIEGEL, *Phosphorus*, 1, 1972, p. 209.
(3) W. J. KNOWLES, M. J. SABACKY et B. D. VINEYARD, *Chem. Tech.*, 1972, p. 520.
(4) B. BOGDANOVIC, B. HENC, B. MEISTER, H. PAULING et G. WILKE, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 1972, p. 1023.
(5) Y. OHGO, J. TAKEUCHI, J. YOSHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, p. 583.
(6) Des résines polystyrènes comportant des groupements $P(C_6H_5)_2$ ont été utilisées pour préparer des catalyseurs insolubles [(12), (13), (14)].
(7) J. M. FRÉCHET et C. SCHUERCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 492.
(8) R. CRAMER, *Inorg. Chem.*, 1962, p. 722.
(9) K. YAMAMOTO, T. HAYASHI et M. KUMADA, *J. Organometall. Chem.*, 1972, p. 46.
(10) R. J. P. CORRIU et J. J. E. MOREAU, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, p. 38.
(11) J. OJIMA et M. NIHONYAGANI, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, p. 938.
(12) R. H. GRUBBS et L. C. KROLL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3062.
(13) M. CAPKA, P. SVOBODA, M. KRAUS et J. HETFLEYS, *Chem. and Ind.*, 1972, p. 650.
(14) J. P. COLLMAN, L. J. HEGEDUS, M. P. COOKE, J. R. NORTON, G. DOLCETTI et D. N. MARQUARLT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1789.

Laboratoire de Synthèse asymétrique,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de* MoF_6 *avec les phosphorinanones.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Georges Muller**, présentée par M. Henri Normant.

MoF_6 réagit sur l'oxyde de phényl-1 phosphorinanone-4 pour fournir l'oxyde de phényl-1 difluoro-4.4 phosphorinane. A partir de cet oxyde, divers difluoro-4.4 phosphorinanes sont préparés. On note l'influence de la substitution au niveau du phosphore sur l'équilibre conformationnel de ces produits [(1), (2)].

Nous avons décrit précédemment la réaction de MoF_6 avec les aldéhydes et les cétones fournissant les hydrocarbures gem-difluorés correspondants (3). Dans le cadre de nos travaux sur les phosphorinanones (4) il nous est donc apparu intéressant d'étudier la réaction de MoF_6 avec l'oxyde de phényl-1 phosphorinanone-4. La réaction se déroule normalement et fournit l'oxyde de phényl-1 difluoro-4.4 phosphorinane **1** qui représente à notre connaissance le premier dérivé fluoré de ce type d'hétérocycle. La réduction de cet oxyde par $HSiCl_3$ (5) conduit alors à la phosphine **2** qui réagit avec le soufre pour donner le sulfure **3** et avec l'iodure de méthyle pour donner le sel de phosphonium **4**.

Contrairement au difluoro-1.1 cyclohexane, les fluors des composés **1**, **2** et **3** sont inéquivalents comme on le constate immédiatement à la lecture des spectres de RMN du fluor : le groupement CF_2 se présente en effet sous la forme d'un système AB. On ne note aucune variation de l'allure du spectre de **1** et **3** lorsqu'on chauffe leurs solutions dans le DMSO jusqu'à 200°C.

Par contre, la phosphine **2** montre une certaine tendance à la coalescence comme l'atteste la variation de la différence des déplacements chimiques entre les deux types de fluor :

Température (°C)	35	50	100	130
$\Delta = \delta F_{éq} - \delta F_{ax}$ (Hz)	452	395	274	242

Incertitude sur Δ = 7 à 8 Hz, produit en solution dans $CDCl_3$.

Nous n'avons toutefois pas calculé le ΔG correspondant car nos mesures sont trop imprécises et nous n'avons pu atteindre la température de coalescence.

Compte tenu des données de Quin (6) sur le phényl-1 diméthoxy-4.4 phosphorinane, nous pouvons admettre que la phosphine **2** montre une préférence pour la conformation chaise avec un phényle axial. Lorsqu'on chauffe cette phosphine, la préférence du phényle pour la position axiale tend à disparaître. On retombe alors sur un cas identique à celui du méthyl-1

TABLEAU

Produit	Rdt (%)	Propriétés physiques	Données RMN (*) δF_{ax} (10^{-6})	$\delta F_{éq}$ (10^{-6})	J (F_{ax}, $F_{éq}$) (**) (Hz)	δ (^{31}P) (10^{-6})	Remarques
1	36	F 130-131°C Cyclohexane	12,7	26,1	255	88	([a])
2	51,4	$É_{2,5}$ 110°C F 52-53°C	11,2	19,1	248-251	158,5	([a])
3	([b])	F 108°C Hexane	12,5	25,4	255	84,7	([a])
4	75,5	F 150°C	17,5		–	101	([c])

(*) ^{19}F : Référence CF_3COOH externe ; ^{31}P : Référence P_4O_6 externe — Comptés positivement vers les champs forts. Produits en solution dans $CDCl_3$.

(**) Mesurés à + 30°C.

([a]) Blocage conformationnel. Dans le cas de **2**, déséquilibre conformationnel ($\delta F_{éq} - \delta F_{ax}$ variable avec T).

([b]) Quantitatif.

([c]) Non bloqué. Fluors équivalents. J_{H-F} = 12,8 Hz.

diméthoxy-4.4 phosphorinane où les deux méthoxy ne sont plus distinguables en RMN du proton par suite de l'absence de préférence du méthyle pour une position privilégiée.

Contrairement à **1**, **2** et **3**, il semble bien qu'il n'y ait pas de préférence conformationnelle dans **4**. En effet, en solution dans $CDCl_3$ les deux fluors en position 4 sont équivalents et il ne subsiste plus qu'un multiplet dû au couplage avec les protons voisins; cette équivalence subsiste même à — 50°C.

Quelle qu'en soit la véritable raison, nous avons de toute façon là une excellente illustration de l'influence de la substitution du phosphore sur l'équilibre conformationnel des phosphorinanes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Fluoration*. — On prépare une solution de MoF_6 dans le chlorure de méthylène en ajoutant à 140 ml de CH_2Cl_2, refroidis à — 30°C, 16 ml de MoF_6, soit environ 40,6 g (0,193 mole). On maintient la température à — 25°C et on fait passer un courant de BF_3. On ajoute, goutte à goutte, une solution de 32,2 g (0,155 mole) de :

φP(=O) ring =O

dans 300 ml de CH_2Cl_2 en 2 h. Après la coulée, on maintient le mélange réactionnel à — 20°C pendant 1 h puis à température ambiante pendant 2 h 30 mn. Pendant toute la durée de la réaction on maintient le passage de BF_3. Après dégazage à l'argon on refroidit la solution à — 10°C et on hydrolyse par 200 ml de soude 4 N. On ajoute 150 ml d'eau pour dissoudre totalement le contenu du réacteur, on décante et extrait deux fois la phase aqueuse avec CH_2Cl_2. L'ensemble des solutions organiques est séché sur Na_2SO_4 puis évaporé à sec. Le produit brut est sublimé deux fois à 130°C sous 0,05 mm de mercure.

Réduction. — A une suspension de 11,5 g de **1** (0,05 mole) dans 50 ml de benzène sec, on ajoute en 30 mn 10 ml (13,5 g) de $SiHCl_3$. La réaction est exothermique. On chauffe encore 2 h à 35°C puis 1 h à 50°C. Après refroidissement on hydrolyse (la réaction est très exothermique) puis on neutralise au bicarbonate de potassium. On filtre, décante, extrait deux fois la phase aqueuse au benzène, sèche sur Na_2SO_4 et chasse le benzène. Le résidu est distillé.

Sulfuration. — La réaction du soufre en quantité stoechiométrique sur **2** dans le benzène sec est instantanée. Le produit brut est recristallisé dans l'hexane.

Analyse : calculé %, C 53,65; H 5,32; F 15,45; P 12,58; S 13,02; trouvé %, C 53,67; H 5,23; F 15,63; P 12,59; S 13,10.

Quaternarisation. — On fait réagir une solution de **2** dans l'éther sec avec l'iodure de méthyle sous argon et à l'abri de la lumière pendant deux jours. On filtre, lave trois fois à l'éther et sèche sous vide mécanique.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) Avec la collaboration technique de M. Hubert Bonnard.

(2) Parallèlement à ce travail, l'équipe du Professeur Schmutzler (Braunschweig R. F. A.) a étudié la réaction de SF_4 avec la phényl-1 phosphorinanone-4 et quelques-uns de ses dérivés (travail à paraître).

(3) F. Mathey et J. Bensoam, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3965.

(4) F. Mathey et G. Muller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4021.

(5) H. Fritzsche, U. Hasserodt et F. Korte, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 171.

(6) A. T. Mc Phail, J. J. Breen, J. H. Somers, J. C. H. Steele Jr et L. D. Quin, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1020.

Institut National
de Recherche Chimique Appliquée,
91710 *Vert-le-Petit.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse, stéréospécifique, de l'hormone juvénile en* C_{18} *de* Hyalophora cecropia. Note (*) de

MM. **Jean-Pierre Demoute**, **Daniel Hainaut** et **Edmond Toromanoff**, présentée par M. Léon Velluz.

La synthèse ici décrite est basée sur l'alcoylation et la désulfuration de certains dérivés du dihydro-5,6 2 H-thiopyranne.

L'hormone juvénile en C_{18} (H. J.), de structure **11**, a été isolée d'abdomens de *Hyalophora cecropia* par Roller [1]. La reconnaissance de la généralité de ses effets morphogénétiques a confirmé les nouvelles perspectives de lutte contre les insectes nuisibles que Williams a signalées dès 1956 [2]. Les méthodes de synthèses connues [3] n'étant pas pleinement adaptées à l'obtention de quantités importantes de cette hormone, nous

13 12 A 11 10 9 8 B 7 6 5 4 C 3 2 1 O OCH3

A S B S C O OCH3

avons été conduits à élaborer un nouveau mode de préparation, bref et stéréospécifique [4].

1. Le précurseur de H. J., l'ester triénique **10**, peut être considéré comme un assemblage de trois éléments A, B, C, présentant chacun une double liaison.

La configuration des fragments identiques A et B est ici obtenue par insertion dans un cycle, par l'intermédiaire d'un atome de soufre qui est éliminé en fin de synthèse. Cet hétéro-atome joue un autre rôle très important : il confère au carbone 2 (numérotation thiopyranne) un caractère nucléophile qui autorise les alcoylations.

La tétrahydrothiopyrone-4 **1** conduit à l'époxyde **2** par action de l'ylure de triméthyloxosulfonium [5] et au méthyl-4 dihydro-5,6 2 H-thiopyranne **3** [6] par action de l'iodure de méthylmagnésium suivie d'une déshydratation. La métallation du composé **3** est réalisée dans le tétrahydrofuranne (THF) à — 30° avec le butyl-lithium en présence de N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), conditions voisines de celles décrites pour des sulfures allyliques acycliques [7]. L'anion ainsi préparé réagit à — 30° de façon régiospécifique sur l'époxyde **2** pour fournir l'alcool **4**.

2. La déshydratation au moyen de l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine à 0° fournit le diène **5** (F — 5°) sur lequel peut être condensé

le fragment C. Celui-ci est obtenu par bromuration au N-bromosuccinimide de l'acide méthyl-3 butène-2 oïque ([8]). La greffe de cette dernière unité est difficilement réalisable sur le bis-sulfure **5**. Le bromoester **7** réagit très rapidement, même à — 100°, avec l'anion issu de **5** par traitement

au butyl-lithium-TMEDA, mais conduit alors à un mélange complexe d'où le produit attendu **9** n'est séparé qu'avec un très faible rendement. La difficulté a pu être contournée en utilisant le bis-sulfoxyde **6** (F peu net vers 160°) provenant de l'oxydation sélective du bis-sulfure, **5**, par le métaperiodate de sodium en milieu hydroalcoolique. L'action du di-isopropylamidure de lithium à — 40° sur le mélange des sulfoxydes diastéréo-isomères en solution dans le THF donne naissance à un monoanion qui substitue facilement l'atome de brome allylique du composé **7** pour fournir l'ester **8**. Les deux fonctions sulfoxyde sont alors réduites par le chlorure stanneux en présence de chlorure d'acétyle dans le diméthylformamide ([9]).

3. L'étape cruciale de cette synthèse, la désulfuration réductrice, est rendue délicate par la présence de la double liaison conjuguée avec le reste méthoxycarbonyle qui est très sensible à l'action des agents de réduction. Elle interdit en particulier l'emploi des métaux alcalins en solution dans l'ammoniac ou les amines aliphatiques et elle est également sensible à l'action du nickel de Raney. Cependant ce dernier réactif peut, après

désactivation, permettre la désulfuration tout en respectant le système conjugué.

D'une étude minutieuse des conditions expérimentales il ressort que le diméthylsulfoxyde est un excellent solvant pour cette réaction. Il permet à la fois une désactivation suffisante du nickel de Raney et une désulfuration rapide. Ce dernier point est important, car il semble, en effet, que plus la réaction est lente plus il se forme de produits secondaires qui pourraient résulter d'isomérisations des radicaux homo-allyliques et allyliques créés au cours de la désulfuration [10]. En opérant avec du nickel de Raney type W_2 [11] dans le diméthylsulfoxyde à 20° on isole de façon reproductible environ 40 % d'ester triénique **10** qui présente les caractéristiques spectrales du diméthyl-3.11 éthyl-7 tridécatriène-2 (E), 6 (E), 10 (Z) oate de méthyle [12]. Soumis à l'action de l'acide métachloroperbenzoïque il fournit un monoépoxyde qui est identifié à l'hormone juvénile en C_{18}, racémique [12].

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) H. Roller, K. H. Dahm, C. C. Sweely et B. M. Trost, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 6, 1967, p. 179.

(2) C. M. Williams, *Nature*, 178, 1956, p. 212.

(3) D. J. Faulkner et M. R. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 553; C. A. Henrick, F. Schaub et J. B. Siddall, *Ibid.*, 94, 1972, p. 5374 et références citées dans ces articles.

(4) La très récente publication de deux synthèses voisines (*a* et *b*) de celle-ci nous a incités à faire connaître rapidement ce travail.

(*a*) K. Kondo, A. Negishi, K. Matsui, D. Tunemoto et S. Masamune, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1311.

(*b*) P. L. Stotter et R. Hornish, *Abstr. Papers. Amer. Chem. Soc.*, 1972, n° 164, ORGN 75.

(5) G. Overberger et A. Katchman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1965.

(6) R. F. Naylor, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2754.

(7) J. F. Biellmann et J. B. Ducep, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5629.

(8) A. Nechvatal, R. N. Gedye et I. Ahmad, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 185.

(9) C. F. Murphy et R. E. Koehler, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2430.

(10) W. A. Bonner et R. A. Grimm, *The chemistry of organic sulfur compounds*, Kharasch and Meyers, Pergamon Press, 1966, volume 2, p. 35.

(11) *Organic syntheses*, collective volume III, p. 181.

(12) H. Roller, B. M. Trost et K. H. Dahm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5292.

Centre de Recherches Roussel-Uclaf,
93230 *Romainville.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétalisations sélectives en séries tétrahydroindanique et octalinique et réduction stéréospécifique de la double liaison des monocétals obtenus.* Note (*) de MM. **Gérard Bauduin** et **Yves Pietrasanta**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons effectué la cétalisation de dicétones tétrahydroindanique et octalinique, comportant un méthyle angulaire, par l'éthyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1.3. La double liaison a été réduite sélectivement pour conduire aux composés à jonction de cycles *cis* et *trans*. Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus par cétalisation directe des dicétones saturées *cis* et *trans*.

La cétalisation sélective d'une seule fonction cétone des méthyl-7 *a* dioxo-1.5 tétrahydro-5.6.7.7 *a* indane (I *a*) et méthyl-8 *a* dioxo-1.6 octahydro-1.2.3.4.6.7.8.8 *a* naphtalène (II *a*), n'a pu être réalisée de manière satisfaisante au moyen de l'éthylène-glycol, dans le benzène en présence d'acide paratoluène sulfonique (*p* TS) [(1) à (5)]. Nous avons mis en œuvre une nouvelle méthode de cétalisation utilisant l'éthyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1.3 (MED).

Cette réaction effectuée, en présence d'acide *p* TS à la température ordinaire, sur la dicétone (I *a*) conduit, avec un excellent rendement au mélange des deux monocétals, en 1 (I *b*) [infrarouge (CCl_4) : 1672 cm^{-1}, carbonyle] et en 5 (I *c*) [infrarouge (CCl_4) : 1745 cm^{-1}, carbonyle] dans les proportions respectives de 95 et 5 %. Chaque isomère est facilement isolé par chromatographie sur alumine. Nous avons pu montrer à partir du spectre RMN du monocétal (I *c*) [dans le tétrachlorure de carbone : singulet (3 H) à $\delta = 1{,}13.10^{-6}$, CH_3 angulaire; singulet large (2 H) à $\delta = 2{,}35.10^{-6}$, protons en 4; multiplet mal résolu (2 H) à $\delta = 2{,}83.10^{-6}$, protons en 2; singulet (4 H) à $\delta = 3{,}87.10^{-6}$, cétal; multiplet mal résolu (1 H) à $\delta = 5{,}61.10^{-6}$, proton éthylénique], en particulier par double résonance, que la double liaison a migré, au cours de la réaction de cétalisation de la fonction cétone en 5, en position adjacente dans le cycle cyclopentanique. Le dicétal (I *d*) ne se forme pas dans les conditions de cette réaction. Dans le cas de la dicétone octalinique (II *a*), c'est seulement la cétone en 1, non conjuguée, qui réagit pour donner le monocétal (II *b*). (Rdt 80 %) [infrarouge (CCl_4) : 1672 cm^{-1}, carbonyle].

A partir des monocétals (I *b*) et (II *b*), nous avons préparé, par réduction sélective de la double liaison, les monocétals de jonctions de cycles *cis* et *trans* correspondants.

Les monocétals (I *b*) et (II *b*) sont hydrogénés en présence de palladium (support : charbon actif ou carbonate de calcium). Tandis que l'hydrogénation de la dicétone (II *a*) était effectuée préférentiellement en milieu acide (6), la réduction des monocétals se fait avec un excellent rendement

en milieu neutre ou légèrement basique (triéthylamine). Les monocétals (I *b*) et (II *b*) conduisent dans ces conditions respectivement aux monocétals (III *b*) [infrarouge (CCl_4) : 1720 cm^{-1}, carbonyle] et (IV *b*) [infrarouge (CCl_4) : 1711 cm^{-1}, carbonyle] correspondants (Rdt 90-95 %). Par l'hydrolyse acide de ces monocétals, nous avons régénéré les deux dicétones *cis* (III *a*) [7] et (IV *a*) [6] respectivement : la structure *cis* de (III *b*) et (IV *b*) est ainsi démontrée.

n=1 Ia IIIa Va
n=2 IIa IVa VIa

n=1 Ib IIIb Vb
n=2 IIb IVb VIb

Il est connu [8] que la réduction de la double liaison du composé (II *a*) par le lithium dans l'ammoniac liquide conduit à la dicétone *trans* (VI *a*). Par contre, les tentatives d'obtention de jonction de cycles *trans* par réduction de liaisons éthyléniques en série tétrahydroindanique ont été le plus souvent vouées à l'échec [9], sauf lorsqu'il existe un substituant en 4 assez encombrant [10]. Par réaction du lithium dans l'ammoniac liquide sur le composé (I *a*), nous obtenons l'hydrindane dione (III *a*) *cis* (identique à l'échantillon préparé par hydrogénation catalytique), tandis qu'à partir de la dicétone (II *a*), on obtient la décaline dione *trans* (VI *a*). La même réaction appliquée aux monocétals (I *b*) et (II *b*) conduit respectivement aux deux composés (V *b*) et (VI *b*) à jonction de cycles *trans*. Par hydrolyse acide de ces monocétals, on obtient les deux dicétones *trans* (V *a*) et (VI *a*).

Enfin, nous avons effectué des essais de cétalisation par le MED sur les dicétones saturées hydrindaniques et décaliniques. On remarque que la réactivité relative des deux fonctions cétones de ces composés ne dépend pas de la nature de la jonction des cycles. Ainsi, la cétalisation des hydrindanediones (III *a*) et (V *a*) conduit de façon quantitative aux monocétals en 5, (III *c*) et (V *c*) respectivement [infrarouge (CCl_4) : 1740 cm^{-1} pour les carbonyles de (III *c*) et (V *c*)].

La dicétone (IV *a*) cétalisée avec le MED conduit à un mélange de monocétal en 6 (IV *c*) et de dicétal (IV *d*) et la dicétone (VI *a*) conduit également

à un mélange de monocétal en 6 (VI *c*) et de dicétal (VI *d*) [infrarouge (CCl_4) : 1708 cm^{-1} pour les carbonyles de (IV *c*) et (VI *c*)]. Par CPV, on peut évaluer les proportions relatives de monocétal et de dicétal en mélange; dans chaque cas, on obtient environ 30 % de monocétal et 70 % de dicétal. Ces derniers ne présentent évidemment pas d'absorption carbonyle en infrarouge et on régénère à partir de chacun d'eux la dicétone correspondante. La cétalisation par le MED des produits saturés est donc également sélective, elle se fait sur la cétone en 5 ou 6 contrairement à la réaction sur les composés insaturés où elle se fait sur le carbonyle en 1.

Nous avons pu ainsi obtenir l'ensemble des monocétals *cis* et *trans* des composés méthyl-hydrindaniques et méthyl-décaliniques envisagés. Ces monocétals sont particulièrement intéressants comme intermédiaires dans la synthèse totale de stéroïdes et de terpénoïdes.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) V. F. Kucherov, I. A. Gurvich et B. A. Rudenko, *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R.*, 8, 1964, p. 1362.
(2) D. J. Crispin, A. E. Vanstone et J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, série C, 1970, p. 10.
(3) S. Swaminathan et M. S. Newman, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 88.
(4) E. J. Corey, M. Ohno, R. B. Mitra et P. A. Vatakencherry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 478.
(5) J. E. Mc Murry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6821.
(6) I. N. Nazarov, S. I. Zavyalov, M. S. Burmistrova, I. A. Gurvich et L. I. Shmonina, *J. gen. Chem. U. S. S. R.*, 26, 1956, p. 465.
(7) C. B. C. Boyce et J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4547.
(8) C. B. C. Boyce et J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2680.
(9) J. M. Conia et J. M. Bouket, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 494 et 500.
(10) G. Nominé, G. Amiard et V. Torelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3664.

Laboratoire
de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
8, *rue École-Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dithiaphospholanes*-1.3.2 *monosubstitués en* 4. Note (*) de

Mme **Monique Revel** et MM. **Jean Roussel**, **Hasiz Boudjebel** et **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire protonique de cinq dithiaphospholanes-1.3.2 monosubstitués en 4 par un groupement méthyle sont analysés.

Dans le cadre de nos recherches sur les hétérocycles pentaatomiques contenant du phosphore, nous avons entrepris l'étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dithiaphospholanes-1.3.2 monosubstitués en 4 par un groupement méthyle.

TABLEAU

	R	X
(I)............	$N(CH_3)_2$	doublet libre
(II)............	OCH_3	doublet libre
(III)............	Cl	doublet libre
(IV)............	$N(CH_3)_2$	S
(V)............	OCH_3	S
(VI)............	Cl	S

La synthèse des dérivés du phosphore tricoordiné (I), (II), (III) [(1), (2)] conduit, à cause de la présence de deux centres chiraux, à deux diastéréoisomères *a* et *b* en proportions différentes. L'étude en résonance magnétique de ^{31}P montre que l'isomère le moins abondant *b* est toujours le plus déblindé. Nous retrouvons un résultat signalé par plusieurs auteurs [(3), (4)] sur des dérivés du dioxaphospholane-1.3.2.

Les dérivés du phosphore tétracoordiné [(IV), (V), (VI)] ont été obtenus par action du soufre sur le dérivé du phosphore tricoordiné correspondant, en solution dans le benzène et à chaud. La facilité d'addition croît suivant la séquence des groupements R :

$$N(CH_3)_2 > OCH_3 > Cl.$$

L'étude en résonance magnétique de ^{31}P réalisée sur les deux composés (IV), (V) fait apparaître un seul pic mas l'étude en résonance

magnétique protonique montre la présence de deux diastéréoisomères dans les proprortions voisines de 50/50. Le passage du dérivé tricoordiné au dérivé tétracoordiné modifie donc le pourcentage des deux isomères; étant donné que, au cours du chauffage, le rapport des pourcentages des deux isomères du dérivé non soufré ne varie pas, il semblerait que l'addition du soufre ne soit pas stéréosélective.

L'étude en résonance magnétique protonique a été faite sur le mélange des isomères des composés (I) à (V). Les protons du cycle présentent l'aspect de la partie AKL d'un système AKLX après irradiation du groupement méthyle. Dans le composé (III), les déplacements chimiques des protons de l'isomère *b* sont très sensibles à la concentration contrairement au cas de l'isomère *a*. Le spectre de ce composé a déjà été réalisé dans l'orthodichlorobenzène à 30 % ([2]). Le passage du chloroforme à l'orthodichlorobenzène inverse les déplacements chimiques des protons K et L. Des expériences d'INDOR ont facilité le dépouillement des spectres des mélanges d'isomères et permis le calcul des valeurs approchées des paramètres. Un calcul itératif au moyen du programme LAOCOON III permet d'affiner les paramètres. Les résultats sont consignés dans le tableau.

Dans le cas des dérivés du phosphore tétracoordiné (IV) et (V), nous avons montré que le signe relatif des constantes de couplage J_{P-H_A}, J_{P-H_K}, J_{P-H_L} était le même. Nous retrouvons un résultat signalé par Peake et coll. ([5]).

De ces résultats nous pouvons tirer quelques remarques. Dans le cas des dérivés du phosphate [(IV) et (V)] les constantes $J_{H_A-H_K}$ et $J_{H_A-H_L}$ sont très différentes, que ce soit dans l'isomère *a* ou dans l'isomère *b*; alors que dans le cas des dérivés du phosphite [(I), (II), (III)] il n'y a de différence entre ces deux constantes que dans l'isomère minoritaire. Nous retrouverons ainsi une analogie avec les dérivés du dioxaphospholane-1.3.2 [([3]), ([6])]. La constante de couplage J_{P-H_K} est toujours très élevée dans le cas des dérivés des phosphates et presque nulle dans l'isomère minoritaire des dérivés des phosphites.

Divers auteurs [([2]), ([4]), ([7]), ([8])] ont essayé, à partir de ces constantes de couplage et de ces déplacements chimiques de déterminer la configuration exacte des dérivés du phosphore tricoordiné, c'est-à-dire de déterminer à la fois la position relative du groupement méthyle et des protons K et L par rapport au doublet libre du phosphore. Ils se basent sur les hypothèses suivantes : l'isomère le moins abondant, dont les signaux correspondants au ^{31}P et au groupement alkyle endocyclique sont toujours les plus déblindés, serait le plus encombré, donc les groupements R et CH_3 se placeraient en *cis* dans cet isomère *b*; d'autre part un proton placé en *trans* par rapport au doublet serait faiblement couplé avec le phosphore. Nous pensons qu'effectivement pour notre série de composés (I), (II), (III),

on pourrait, d'après la valeur du déplacement chimique du groupement CH_3 placé en C_4 et du ^{31}P faire l'attribution suivante :

(a)

Isomère *a*

(b)

Isomère *b*

mais on ne peut pas préciser la position des protons K et L. Il faudrait, auparavant, étudier l'influence du solvant et de la température sur les constantes de couplage, comme l'ont fait Cox et coll. [7] pour une série de dérivés du dioxaphospholane-1.3.2 et étendre cette étude à une série plus grande de composés.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) H. Boudjebel, *Thèse*, Toulouse (à paraître).
(2) J. Martin, *Thèse*, Grenoble, 1972.
(3) M. Koenig, *Thèse*, Toulouse, 1972.
(4) D. Z. Denney, G. Y. Chen et D. B. Denney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 24.
(5) S. C. Peake, M. Fild, R. Schmutzler, R. K. Harris, J. M. Nichols et R. G. Rees, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1972, p. 380.
(6) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1451.
(7) R. H. Cox et M. G. Newton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 4212.
(8) J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin et J. B. Robert, *O. M. R.*, 5, 1973, p. 33.

Laboratoire
des Hétérocycles du Phosphore
et de l'Azote,
Chimie Physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

BIOCHIMIE. — *Conditions d'obtention de xylanases à partir d'un complexe cellulasique de Basidiomycète.* Note (*) de MM. **Jean Comtat** et **Fernand Barnoud**, transmise par M. Georges Champetier.

Six osidases ont été caractérisées dans un complexe cellulasique de Basidiomycète. Deux xylanases ont été séparées par chromatographie sur « DEAE Sephadex » respectivement par élution avec le tampon initial et par élution à l'aide d'un gradient de force ionique par paliers.

Ayant caractérisé dans un complexe cellulasique de Basidiomycète une forte activité xylanase, nous avons cherché à en séparer les constituants dans l'optique de la préparation d'une xylanase pure pour préciser la structure moléculaire des xylanes d'origine végétale variée et pour élucider le mécanisme de leur dégradation. De ce point de vue en effet peu de travaux ont été publiés jusqu'ici [(1) à (4)]. Nous présentons dans cette Note les méthodes et les premiers résultats.

Matériel et méthodes. — *Substrats.* — β-D-glucoside de méthyle, cellobiose, poudre de cellulose (cellulose « Whatman Chromedia ») réduite au $NaBH_4$ (5), carboxyméthylcellulose de $\overline{DS}$ 0,4, α-D-glucoside de méthyle, maltose, amylopectine (« Sigma »), β-D-xyloside de méthyle, glucuronoxylane (forme réduite) de *Populus tremuloïdes* que nous avons préparée selon la méthode de Zinbo et Timell (6).

Complexe enzymatique. — Le complexe cellulasique étudié (« cellulase 1611, Sempa Chimie », Paris) est produit par une souche de Basidiomycète qu'il est possible d'apparenter au genre *Poria.*

La fraction soluble dans le tampon acétate 0,1 M pH 5 (62 %) est éluée par l'eau du « Biogel P_2 », elle donne une fraction que nous désignons par « complexe enzymatique brut ». Ce complexe est résolu en neuf bandes au moins par électrophorèse annulaire, sur un gel dense de polyacrylamide (7,5 %) surmonté d'un gel mou (2,5 %) à pH 9,5 en tampon trisglycine.

Méthodes. — L'attaque enzymatique est réalisée dans des tubes de Folin et Wu en tampon acétate 0,1 M pH 5 (+ NaN_3 0,005 M), à 40°C, sous agitation, conditions qui sont sensiblement les conditions optimales. Le volume total est de 2 ml où le substrat, en solution ou en suspension, est à 0,25 %.

L'hydrolyse des glucosides de méthyle, du cellobiose et du maltose est conduite pendant 2 h. Le glucose formé est dosé par la glucose-oxydase (7).

Les autres substrats sont attaqués pendant 2 h (24 h pour la cellulose réduite), et la réaction est arrêtée par addition de 2 ml de réactif de Somogyi;

le dosage des extrémités réductrices est effectué sur la totalité de l'hydrolysat par la méthode de Somogyi-Nelson [([8]), ([9])].

L'activité est exprimée en équivalent glucose (ou xylose) c'est-à-dire par la quantité en microgrammes d'ose qui possède le même pouvoir réducteur dans les mêmes conditions d'expérience ([4]).

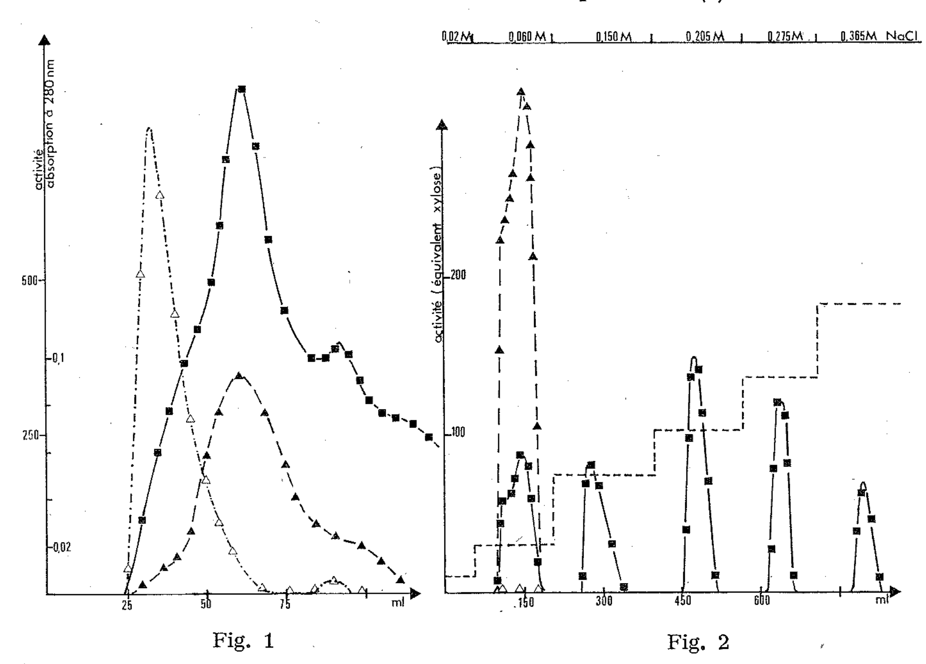


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Diagramme d'élution par le tampon phosphate 0,01 M pH 7.
■ protéine : absorption à 280 nm;
△ activité sur cellobiose;
▲ activité sur glucuronoxylane réduite.

Fig. 2. — Diagramme d'élution par des solutions de concentration donnée en NaCl dans le tampon phosphate 0,01 M pH 7.
■ protéine : absorption à 280 nm;
△ activité sur cellobiose;
▲ activité sur glucuronoxylane réduite.

Pour suivre la purification, nous utilisons le critère de l'activité spécifique : activité par milligramme de protéine [dosée par la méthode de Lowry ([10])] et par minute.

Fractionnement sur « DEAE Sephadex A 50 ». — L'échangeur d'ions est mis à gonfler dans un excès de tampon NaH_2PO_4-Na_2HPO_4 0,1 M (pH 6,8 à 25°C). La suspension est filtrée et lavée à l'eau. L'opération est répétée. Puis le « DEAE Sephadex » est équilibré pendant 2 jours dans un excès de tampon phosphate 0,01 M (pH 7 à 4°C) qui est renouvelé plusieurs fois. Après remplissage, l'équilibre complet est assuré en faisant traverser la colonne par un grand volume de tampon 0,01 M pH 7 au débit de travail

de 12 ml/h. Toutes ces phases sont réalisées à 4°C en présence de chloretone 0,05 %. Après le dépôt du « complexe enzymatique brut » en solution dans le tampon, la colonne est développée par un procédé d'élution spontanée avec le tampon 0,01 M pH 7. Puis le décrochement des protéines fixées est obtenu dans une élution par étapes, avec des concentrations données de NaCl dans le même tampon, concentrations déterminées au préalable par élution à l'aide d'un gradient linéaire de force ionique.

RÉSULTATS. — L'essai des différents substrats permet de conclure à la présence d'amylase, de glucamylase, de cellobiase, de cellulases (activités c_1 et c_x) [11] et de xylanase.

Par élution spontanée, nous obtenons le profil de la figure 1. La cellobiase, exclue, sort avec un volume d'élution $V_e = 32$ ml, accompagnée d'un polysaccharide soluble non identifié. Dans le pic principal ($V_e = 61$ ml), se superposent des enzymes de masse moléculaire beaucoup plus faible actives sur maltose, amylopectine, poudre de cellulose, carboxyméthyl-cellulose et aussi sur xylane.

TABLEAU

Activités spécifiques du complexe enzymatique brut et des fractions obtenues par élution sur « DEAE Sephadex A 50 »

	Complexe enzymatique brut	Fraction obtenue par élution spontanée	Fraction éluée par NaCl 0,060 M
α-D-glucoside de méthyle	0,1	n. d.	n. d.
Maltose	58	308	0
Amidon soluble	255	940	250
β-D-glucoside de méthyle	2,6	n. d.	n. d.
Cellobiose	50	1290	0
Carboxyméthyl-cellulose	625	n. d.	830
Cellulose (réduite)	0,60	0,74	0
β-D-xyloside de méthyle	0	0	0
Glucuronoxylane réduite	73	158	1240

n. d. : activité non déterminée.

Les valeurs de l'activité spécifique exprimée en $\mu g.mg^{-1}.mn^{-1}$ ont été calculées pour le maximum de chaque pic d'activité.

Les protéines retenues sur l'échangeur sont éluées par un gradient linéaire de force ionique sous forme d'un massif où le sommet des pics apparaît pour les concentrations suivantes en NaCl : 0,060, 0,106, 0,130, 0,205, 0,275 et 0,365 M. Après lavage avec une solution NaCl 0,02 M, une élution par étapes permet de recueillir des fractions isolées comme le montre la figure 2. Ainsi l'élution par NaCl 0,06 M donne une fraction possédant encore des activités amylase et cellulase du type c_x mais enrichie 17 fois en xylanase et dépourvue des activités cellulase c_1, cellobiase et glucamylase (tableau). Cette fraction, filtrée sur gel G 50 en tampon phosphate

0,1 M, pH 6,8, sort en un pic unique avec le volume vide, et sa résolution ne peut pas être non plus obtenue sur « Biogel P 150 » car les trois pics d'activités se recouvrent largement. Les fractions suivantes ne présentent pas d'activité xylanase notable.

Le fractionnement et les méthodes proposées permettent d'isoler une cellobiase et d'obtenir une fraction très enrichie en xylanase qu'il n'est cependant pas possible de purifier plus avant par les techniques chromatographiques utilisées. Ce résultat n'est pas surprenant, tout au moins en ce qui concerne la présence de xylanase et de cellulase c_x; Nisizawa [(12), (13)] en effet note que des composants cellulasiques purifiés de *Trichoderma viride* possèdent une activité sur xylane analogue à celle d'une xylanase du même champignon.

D'autre part, les conditions d'élution de la résine mettent en évidence la présence de deux xylanases, différentes par leur comportement sur échangeur d'ions et par leur masse moléculaire. Nous cherchons à confirmer l'originalité de ces deux xylanases par l'étude des produits de dégradation de xylanes différentes du point de vue de leur structure moléculaire, telles qu'une xylane linéaire, une L-arabino-D-glucuronoxylane (14) et une D-glucuronoxylane.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) C. T. Bishop et D. R. Whitaker, *Chem. and Ind.*, 119, 1955.
(2) T. E. Timell, *Svensk Papperstidn.*, 65, 1962, p. 435.
(3) H. R. Goldschmid et A. S. Perlin, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2272.
(4) N. J. King et D. B. Fuller, *Biochem. J.*, 108, 1968, p. 571.
(5) M. L. Wolfrom, R. M. de Lederkremer et G. Schwab, *J. Chromatog.*, 22, 1966, p. 474-476.
(6) M. Zinbo et T. E. Timell, *Svensk Papperstidn.*, 68, 1965, p. 647.
(7) J. B. Lloyd et W. J. Whelan, *Anal. Biochem.*, 30, 1969, p. 467.
(8) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.
(9) M. Somogyi, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 19.
(10) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(11) Activité c_1 déterminée sur poudre de cellulose, activité c_x sur carboxyméthylcellulose.
(12) T. Nisizawa, H. Suzuki et K. Nisizawa, *J. Biochem.*, 70, 1971, p. 387-393.
(13) S. Toda, H. Suzuki et K. Nisizawa, *J. Ferment. Technol.* (Japan), 48, 1970, p. 580 et 49, 1971, p. 499.
(14) F. Barnoud, G. G. S. Dutton et J. P. Joseleau, *Carbohyd. Res.*, 27, 1973, p. 215-223.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
Centre National
de la Recherche Scientifique,
Groupe Biosynthèse et Biodégradation,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 53,
38041 *Grenoble-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique de réactions de l'azote triplet sur quelques hydrocarbures aromatiques condensés à* 77 K. Note (*) de MM. **Pascal Devolder**, **Paul Bourlet** et Mlle **Odile Dessaux**, transmise par M. Georges Champetier.

Les réactions de l'azote triplet avec le benzène, le fluorobenzène, le chlorobenzène condensés à basse température sont étudiées par RPE. Les spectres sont interprétés par la présence de radicaux phényle et cyclohexadiényle.

Les réactions de N_2 ($3\ \Sigma_u^+$) sur des hydrocarbures aromatiques donnent lieu à des chimiluminescences (1). L'étude par RPE de ces réactions est entreprise, d'une part pour éclaircir le mécanisme, d'autre part pour les comparer aux résultats de C. Chachaty et coll. (2) obtenus par réaction

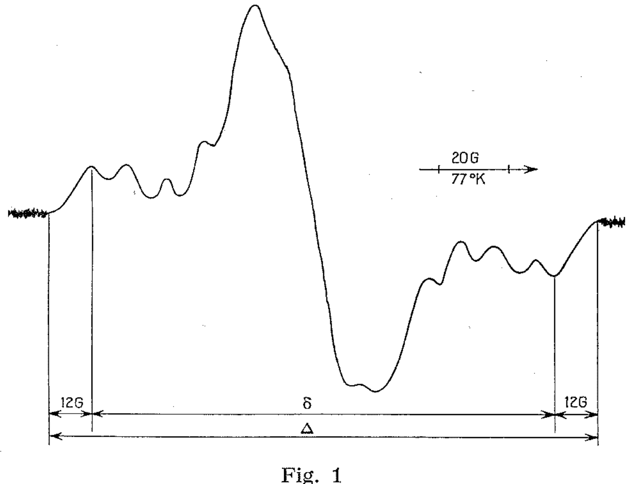


Fig. 1

de l'azote activé sur le benzène; dans ce cas, le seul radical identifié est le radical cyclohexadiényle $C_6H_7^{\cdot}$.

1. C_6H_6 ET C_6D_6. — 1° *Résultats expérimentaux.* — Le spectre RPE obtenu à 77 K (*fig.* 1) est constitué d'une partie centrale non résolue séparant deux quadruplets faiblement résolus (12). Lorsque la température croît, une amélioration très nette de la résolution apparaît (*fig.* 2); elle est probablement due aux mouvements moléculaires d'ampleur croissante; toutefois, le second moment du spectre [(8 a), (10), (11)] reste constant.

2° *Interprétation et discussion.* — De même que dans la réaction de l'azote activé sur le benzène (2), le radical $C_6H_7^{\cdot}$ est identifié lorsque seul

l'azote triplet est impliqué. Les constantes de couplage mesurées dans ce travail sont en bon accord avec celles de la littérature :

$$a^{H}_{CH_2} \sim 48 \text{ G}, \qquad a^{H}_{CH} \text{ ortho, para} \sim 10{,}5 \text{ G}.$$

L'absence de produit nouveau stable à la température ordinaire dans la réaction $N_2(T) + C_6H_6$ (1) laisse supposer que la formation du

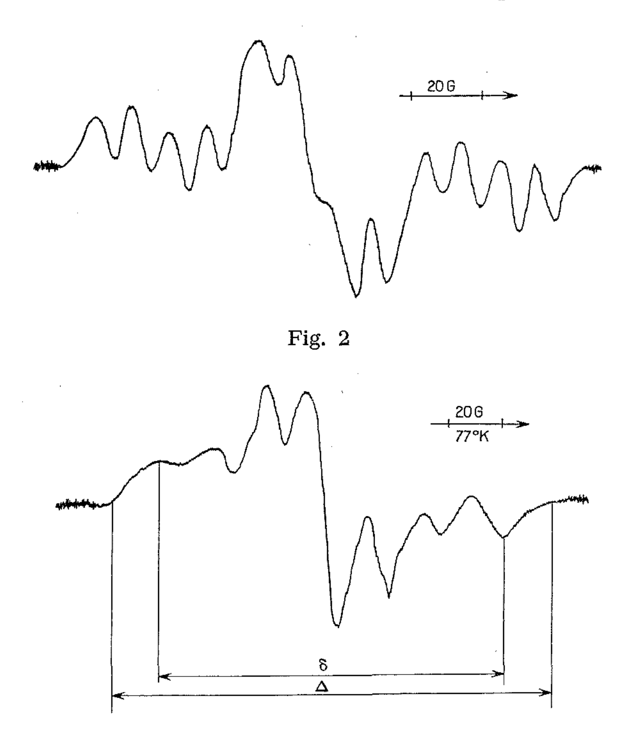


Fig. 2

Fig. 3

radical $C_6H_7^{\cdot}$ est accompagnée de celle du radical phényle $C_6H_5^{\cdot}$ en concentrations voisines. Effectivement nous avons pu caractériser la présence du radical phényle par la technique du second moment M_2 (*voir* tableau).

De nombreux auteurs ont détecté le radical phényle par RPE [(3), (4)] en particulier, J. E. Bennett et coll. (3) observent dans le cas d'une matrice de benzène un triplet asymétrique (17,5 G à bas champ, 21,5 G à haut champ) lui-même résolu en un triplet de constante de couplage 6,5 G.

La structure du triplet du radical phényle n'apparaît pas dans notre spectre :

— d'une part, en raison de sa superposition avec le quadruplet central de $C_6H_7^{\cdot}$;

— d'autre part, probablement à cause d'une largeur de raie importante [par comparaison avec (9) cette largeur de raie est estimée à 9 G environ].

Nous pouvons enfin signaler l'extrême similitude de nos spectres et de leur interprétation avec les résultats obtenus par irradiation γ du benzène [(5), (6)].

Benzène hexadeutérié. — Le spectre RPE obtenu par réaction de l'azote triplet sur le benzène hexadeutérié, ne présentant aucune structure, a été caractérisé par son second moment. Le tableau indique que l'hypothèse de la formation en concentrations voisines des radicaux $C_6D_7^{\bullet}$ et $C_6D_5^{\bullet}$ se vérifie assez bien.

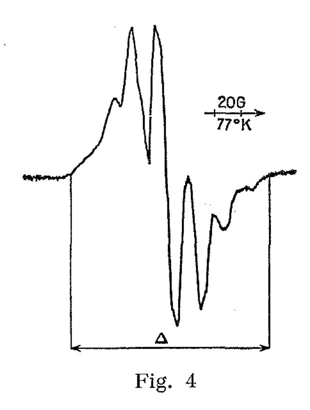


Fig. 4

2. C_6H_5F ET C_6H_5Cl. — 1° *Résultats expérimentaux.* — Les spectres RPE obtenus par réaction de l'azote triplet sur ces deux composés (fluorobenzène : *fig.* 3; chlorobenzène, *fig.* 4) présentent :

— un triplet central plus ou moins bien résolu;

TABLEAU

On trouvera une étude détaillée de l'application de la méthode du second moment à la RPE dans les références (8a), (10) et (11).

	M_{2h}	Gauss²	Réf.	Δ_G	δ_G
$C_6H_7^{\bullet}$		1240	(11)	–	–
$C_6H_5^{\bullet}$	Mat. argon	170	(4) (a)	–	–
	» C_6D_6	190	(3) (a)		
	» C_6H_6	>210	(3) (a)		
Concentrations égales de $C_6H_5^{\bullet}$ et $C_6H_7^{\bullet}$	Mat. argon	705	(a)	–	–
	» C_6D_6	715			
	» C_6H_6	>725			
$C_6H_6 + N_2$ (T)	–	730 ± 30	(b)	162	132
Concentrations égales de $C_6D_5^{\bullet}$ et $C_6D_7^{\bullet}$	–	~47	(a)	–	–
$C_6D_6 + N_2$ (T)	–	45 ± 10	(b)	–	–
$C_6H_5F + N_2$ (T)	–	670 ± 100	(b)	165	128
$C_5H_5Cl + N_2$ (T)	–	~500	(b)	150	~130

(a) calculé, (b) mesuré (dans ce travail).

— deux raies distantes de 80 à 85 G;
— deux raies distantes de 130 G.

2° *Interprétation et discussion.* — Comme pour le benzène, les deux spectres pourraient s'expliquer par la superposition de radicaux de type cyclohexadiényle (abréviation : type I) et de type phényle.

De nombreux radicaux de type I ont été étudiés par RPE [par exemple : ([6]), ([7]), ([8])]. Dans tous les cas, la constante de couplage des protons du groupe CH_2 est de l'ordre de 40 à 50 G, tandis que celle des protons du cycle est d'environ 10 G. En présence de radicaux de type I, on doit donc s'attendre à trouver un second moment et une largeur totale de spectre Δ analogues au cas du benzène, ce qui est effectivement observé (*voir* tableau).

Étant donné, d'une part la pluralité des sites possibles d'addition pour l'hydrogène [([8b]), ([8c])], d'autre part l'importance de la largeur de raie, seules les raies extrêmes du triplet dû à CH_2 sont observées, avec un écart δ de l'ordre de la somme des constantes de couplage soit environ 130 G (tableau).

3. Conditions expérimentales. — Le fluorobenzène, le chlorobenzène et le toluène ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Le spectromètre RPE est du type « Varian V 4502 » à modulation de 100 Hkz.

L'azote triplet N_2 (T) est obtenu par trempe de l'azote activé sous une pression inférieure à 3 Torr ([1]).

(*) Séance du 4 juin 1973.

([1]) O. Dessaux, *J. Chim. Phys.*, 67 (6), 1970, p. 1137.
([2]) A. Forchioni et C. Chachaty, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 637.
([3]) J. E. Bennett, B. Mile et A. Thomas, *Proc. Roy. Soc.*, A 293, 1966, p. 246.
([4]) P. H. Kasai, E. Hedaya et E. B. Whipple, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (16), 1969, p. 4364.
([5]) V. V. Voevodsky, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 6e série, Masson, Paris, 1963.
([6]) S. I. Ohnishi, T. Tanei et I. Nitta, *J. Chem. Phys.*, 37 (10), 1962, p. 2402.
([7]) R. W. Fessenden et R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2147.
([8]) (*a*) C. Chachaty et M. C. Schmidt, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 527; (*b*) D. Campbell, M. C. R. Symons et G. S. P. Verma, *J. Chem. Soc.*, A, 16, 1969, p. 2480; (*c*) V. D. Shatrov et coll., *Khim. Vys. Energ.*, 2, 1968, p. 413.
([9]) Y. S. Lebedev, V. V. Voevodskii et N. N. Tikhomirova, *Atlas of Electron Spin Resonance Spectra*, Consultants Bureau, New York, 1964.
([10]) J. Maruani, *Thèse*, Paris, 1966.
([11]) C. Chachaty, *Thèse*, Paris, 1968, n° A 360.
([12]) Dans certains cas, on ne distingue que les deux raies extrêmes des deux quadruplets avec un écart δ de l'ordre de 130 G.

Laboratoire
de Physicochimie des états excités
et des radicaux libres
et Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques
de Lille I,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une interprétation possible des mesures du paramètre cristallin de la wüstite solide en équilibre à* 950 *et* 1050°C. Note (*) de M. Claude Carel, présentée par M. Georges Champetier.

Lors d'un travail antérieur ([1]), nous avons mesuré le paramètre cristallin a de la wüstite notée FeO_x sur des échantillons trempés dans l'eau. Notre but était de vérifier l'existence de trois variétés allotropiques W_1, W_2 et W_3, déduites de mesures thermogravimétriques à l'équilibre ([2]). M. Hayakawa, J. B. Cohen et T. B. Reed ont repris l'étude cristallographique à l'aide d'un appareillage très élaboré ([3]) sur des échantillons monocristallins maintenus à température donnée sous la pression d'oxygène d'équilibre résultant de mélanges de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Ils ont déduit la composition x à l'aide de résultats antérieurs ([4]).

La présente analyse porte sur leurs mesures obtenues aux températures moyennes de 950 et 1050°C ([5]). Sur le diagramme d'état ([6]) et [([1]), ([7]), ([8])], la droite isotherme $\theta = 1050°C$ traverse les domaines de W_1 puis de W_2 quand x croît, la frontière W_1/W_2 étant coupée pour $x = 1{,}0805$ (*fig.* 1, flèche). L'isotherme $\theta = 950°C$ traverse les domaines de W_1, de W_2 puis de W_3, les frontières W_1/W_2 et W_2/W_3 étant coupées pour $x = 1{,}0766$ puis $x = 1{,}1003$ (*fig.* 2, flèches). Remarquons que lors de l'étude fondamentale ([2]) le passage d'une wüstite à une autre ne se manifestait pas sur les isothermes, W_2 imposant son type tout le long d'une isotherme entre 1164 et 1010°C, W_3 le faisant entre 1010 et 910°C. C'est pourquoi lors de l'étude ([1]), nous n'avions pas envisagé de mesures isothermes en dessous de 1164°C, comme c'est le cas ici.

1. Résultats obtenus a 1050°C. — Il est possible, comme l'ont fait les auteurs ([3]), d'adopter une représentation globale de a selon une fonction affine de x que nous avons recalculée dans chaque cas par la méthode des moindres carrés. De même, nous avons établi une seconde représentation par arcs de paraboles successifs relatifs aux variétés de wüstite. Soit s_n l'écart-type de a pour l'équation (n) et Δa l'intervalle de confiance qui s'en déduit au seuil de 5 %.

A. *Ensemble* 1. — La représentation par une droite satisfait à l'équation

$$a = -0{,}35844\,x + 4{,}74598, \tag{1}$$

avec $s_1 = 0{,}00058$ Å et $\Delta a = \pm 0{,}00127$ Å. La seconde représentation conduit aux équations

$$a = 1{,}41811\,x^2 - 3{,}37196\,x + 6{,}34696 \quad \text{en } W_1, \tag{2}$$

$$a = 1{,}70921\,x^2 - 4{,}14608\,x + 6{,}84378 \quad \text{en } W_2, \tag{3}$$

avec

$s_2 = 0{,}00011$ Å et $\Delta a = \pm 0{,}00047$ Å, $s_3 = 0{,}00032$ Å et $\Delta a = \pm 0{,}00076$ Å.

L'intersection des courbes correspondantes a lieu pour $x = 1{,}0821$ (*fig.* 1 A). L'accord avec la valeur théorique est satisfaisant. De plus le terme $(s_2^2 + s_3^2)^{1/2}$ est inférieur à s_1, ce qui est en faveur de la seconde représentation.

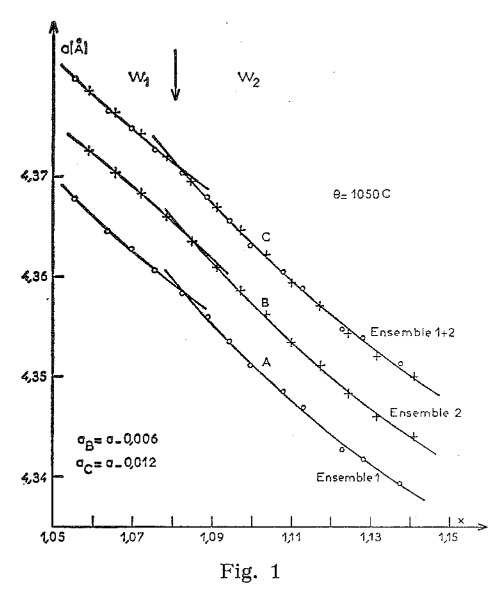


Fig. 1

B. *Ensemble* 2. — De la même manière, on trouve d'une part l'équation de la droite

(4) $$a = -0{,}36550\,x + 4{,}75374,$$

avec $s_4 = 0{,}00098$ Å et $\Delta a = \pm\, 0{,}00217$ Å, d'autre part les équations

(5) $$a = -0{,}98224\,x^2 + 1{,}76243\,x + 3{,}60170 \quad \text{en } W_1,$$
(6) $$a = 1{,}54679\,x^2 - 3{,}79904\,x + 6{,}65859 \quad \text{en } W_2,$$

avec

$$s_5 = 0{,}00005 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Delta a = \pm\, 0{,}00021 \text{ Å}.$$
$$s_6 = 0{,}00028 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Delta a = \pm\, 0{,}00065 \text{ Å}.$$

L'intersection a lieu pour $x = 1{,}0841$, ce qui est proche de la valeur théorique (*fig.* 1 B). On remarque de même que le terme $(s_5^2 + s_6^2)^{1/2}$ est inférieur à s_4.

C. *Réunion des ensembles* 1 *et* 2. — On trouve d'une part l'équation de la droite

(7) $$a = -0{,}36230\,x + 4{,}75022,$$

avec $s_7 = 0{,}00055$ Å et $\Delta a = \pm\, 0{,}00114$ Å, d'autre part les équations

(8) $$a = 0{,}72805\,x^2 - 1{,}89446\,x + 5{,}55625 \quad \text{en } W_1,$$
(9) $$a = 1{,}54942\,x^2 - 3{,}79854\,x + 6{,}65486 \quad \text{en } W_2,$$

avec

$s_8 = 0,00018$ Å et $\Delta a = \pm 0,00043$ Å, $s_9 = 0,00031$ Å et $\Delta a = \pm 0,00067$ Å.

L'intersection a lieu pour $x = 1,0819$. On vérifie que le terme $(s_8^2 + s_9^2)^{1/2}$ est inférieur à s_7 (*fig.* 1 C).

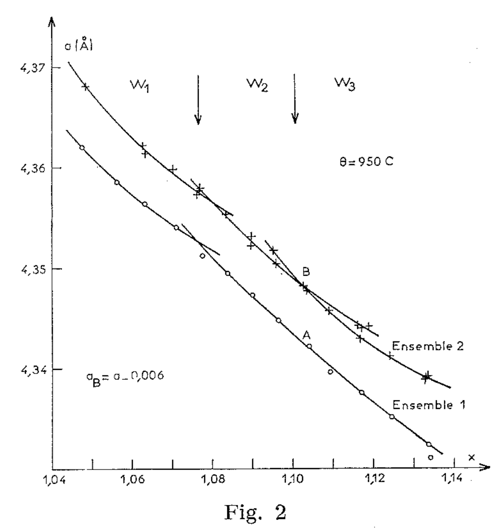


Fig. 2

2. Résultats obtenus a 950°C. — On observe une dispersion plus grande des mesures à cette température où peuvent intervenir les trois variétés [6] et où les métastabilités sont plus souvent observées [1].

A. *Ensemble* 1. — Une corrélation globale conduit à l'équation d'une droite

$$a = -0,35004\,x + 4,72855, \qquad (10)$$

avec $s_{10} = 0,00037$ Å et $\Delta a = \pm 0,00081$ Å. En fait tout se passe comme si les quatre mesures faites aux valeurs de x les plus basses formaient un ensemble très cohérent selon l'équation

$$a = 2,77090\,x^2 - 6,21455\,x + 7,83139 \quad \text{en } W_1, \qquad (11)$$

avec $s_{11} = 0,00001$ Å et $\Delta a = \pm 0,00003$ Å, les 10 mesures restantes formant un autre ensemble. L'équation qui exclut les deux mesures extrêmes

$$a = 1,09080\,x^2 - 2,76275\,x + 6,06248 \quad \text{en } W_2 \text{ ou en } W_3 \qquad (12)$$

est obtenue avec $s_{12} = 0,00019$ Å et $\Delta a = \pm 0,00047$ Å. L'intersection a lieu pour $x = 1,0763$, ce qui est proche de la valeur théorique sur la frontière W_1/W_2 (*fig.* 2 A). Cela supposerait que les mesures pour lesquelles x est supérieur à 1,1003 se rapportent à W_2 métastable dans le domaine de W_3. Dans cette interprétation, le terme $(s_{11}^2 + s_{12}^2)^{1/2}$ est inférieur à s_{10}. L'insuffisance du nombre des mesures rend impossible une séparation plus satisfaisante.

B. *Ensemble* 2. — Remarquons que le point ($a = 4{,}3422$ Å, $x = 1{,}0971$) est exclu de toute répartition statistique. La droite unique a pour équation

(13) $$a = -0{,}33650\,x + 4{,}71376,$$

avec $s_{13} = 0{,}00065$ Å et $\Delta a = \pm\,0{,}00135$ Å. Nous donnons à titre hypothétique une seconde interprétation dont la justification vient de sa conformité aux prédictions du diagramme d'état ([6]). Elle fait intervenir es trois variétés selon les équations

(14) $$a = 3{,}35034\,x^2 - 7{,}49902\,x + 8{,}54158 \quad \text{en } W_1,$$
(15) $$a = 2{,}38642\,x^2 - 5{,}57591\,x + 7{,}58902 \quad \text{en } W_2,$$
(16) $$a = 4{,}26926\,x^2 - 9{,}84524\,x + 10{,}00736 \quad \text{en } W_3,$$

avec

$$s_{14} = 0{,}00041 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Delta a = \pm\,0{,}00131 \text{ Å},$$
$$s_{15} = 0{,}00031 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Delta a = \pm\,0{,}00074 \text{ Å},$$
$$s_{16} = 0{,}00014 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \Delta a = \pm\,0{,}00033 \text{ Å}.$$

Les intersections des courbes deux à deux ont lieu pour $x = 1{,}0805$ puis $x = 1{,}1025$ en accord avec les valeurs théoriques (*fig.* 2 B). Des points sur les arcs attribués à W_2 et à W_3 seraient métastables dans les domaines des autres variétés.

3. Conclusion. — Faute de disposer de l'appareillage nécessaire, les expérimentateurs ont souvent fait appel au traitement thermique de la trempe pour étudier des composés métastables dans les conditions ambiantes. Le reproche qui en découle ne peut être appliqué aux mesures analysées ici. Celles-ci qui sont nombreuses et d'une extrême précision peuvent être séparées en sous-ensembles cohérents qui permettent la caractérisation cristallographique *in situ* des trois variétés de wüstite solide, ce qui n'avait pu être effectué jusqu'alors. La conclusion que l'on en tire possède une sécurité bien plus grande que dans les études antérieures.

(*) Séance du 4 juin 1973.

([1]) C. Carel, *Rev. Met.*, 64, n° 10, 1967, p. 821.
([2]) P. Vallet et P. Raccah, *Rev. Met.*, 62, n° 1, 1965, p. 1.
([3]) M. Hayakawa, J. B. Cohen et T. B. Reed, *J. Amer. Cer. Soc.*, 55, n° 3, 1972, p. 160. Chambre de diffraction des rayons X à haute températaure, Modèle X-86 G de Material Research Corporation.
([4]) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
([5]) ableauI I, p. 162 de ([3]) : à 1050°C, l'ensemble 1 comporte 13 mesures, l'ensemble 2, de même; à 950°C, l'ensemble 1 comporte 14 mesures, l'ensemble 2 en comporte 24.
([6]) P. Vallet et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.
([7]) P. Vallet et C. Carel, *Ann. Chim.*, 1970, 5, p. 246.
([8]) B. E. F. Fender et F. D. Riley, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 793.

Laboratoire de Cristallochimie,
anciennement Chimie Générale A,
U. E. R.
Structure et Propriétés de la Matière,
35031 *Rennes-Cédex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies libres molaires totales d'excès, volumes molaires d'excès du système : hexafluorobenzène-diméthyl-2.6 pyridine.* Note (*) de MM. **Roger Meyer, André Barlatier, Émile Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Les densités, les volumes molaires d'excès et les enthalpies libres molaires totales d'excès ont été mesurés pour le système : hexafluorobenzène-diméthyl-2.6 pyridine. Les équations de Wilson, de Renon et Prausnitz (NRTL) sont utilisées pour représenter les fonctions thermodynamiques d'excès.

1. Partie expérimentale. — La mesure des équilibres liquide-vapeur est obtenue par la méthode dynamique à 343,15 K. Notre ébulliomètre dans son principe général est identique à celui décrit par Brown et Ewald [1]. Pour des mesures de précision il est nécessaire de contrôler parfaitement la température et la pression du système, pour obéir à ces exigences nous utilisons un thermomètre à résistance de platine couplé avec un « thermosistor Haake » et une jauge de pression « Texas instrument ».

La composition des phases en équilibres est déduite des mesures de densité réalisées à l'aide d'un pycnomètre « Springel-Otswald ».

L'équilibre thermodynamique est très difficile à obtenir par suite des différences importantes existant entre les tensions de vapeur des constituants purs.

2. Résultats. Discussions. — *a. Étude des volumes molaires d'excès.* — L'évolution des densités des mélanges binaires à 303,15 K $\pm$ 0,2 est correctement représentée par une relation du type

$$d = 0{,}91279 + 0{,}6803\, x_1 ; \qquad \text{écart type} : \sigma = \pm\, 0{,}0003.$$

Les volumes molaires d'excès calculés à partir de ces valeurs sont positifs (tableau I), les dilations observées sont inférieures à celles du système : hexafluorobenzène-pyridine [3].

Tableau I

Densité du système C_6F_6*-diméthyl-2.6 pyridine à* 303,15 K

x_1	d (S. I.)	V^E ($cm^3 . mole^{-1}$)	x_1	d (S. I.)	V^E ($cm^3 . mole^{-1}$)
0,019...	0,92330	–	0,505...	1,25150	–
0,037...	0,93881	0,05	0,548...	1,28612	0,04
0,09....	0,97488	0,09	0,643...	1,35087	0,06
0,132...	1,00293	0,13	0,693...	1,38558	0,016
0,166...	1,02574	0,16	0,750...	1,42382	0,02
0,234...	1,07139	0,16	0,831...	1,47845	0,077
0,283...	1,10538	0,14	0,865...	1,50200	0,076
0,336...	1,14126	0,12	0,908...	1,53131	0,097
0,380...	1,17119	0,09	0,950...	1,55938	0,107
0,444...	1,21508	0,07			

D'une manière générale nous avons constaté que pour les mélanges binaires : hexafluorobenzène-bases pyridiniques, les volumes molaires d'excès diminuent lorsque le nombre de groupements méthyle fixés sur le cycle augmente. Swinton et coll. [4] ont signalé un comportement analogue pour les mélanges d'hexafluorobenzène avec les carbures aromatiques (tableau II).

TABLEAU II

Volumes molaires d'excès de différents mélanges équimoléculaires d'hexafluorobenzène

Systèmes	Température (K)	V^E ($cm^3 . mole^{-1}$)
C_6F_6-pyridine	303,15	0,8
C_6F_6-diméthyl-2.6 pyridine	303,15	0,07
C_6F_6-triméthyl-2.4.6 pyridine	303,15	—0,25
C_6F_6-benzène	313,15	0,8
C_6F_6-toluène	313,15	0,41
C_6F_6-paraxylène	313,15	0,08
C_6F_6-mésitylène	313,15	—0,36

L'évolution des volumes d'excès peut traduire [5] une augmentation des forces de dispersion qui s'exercent entre les molécules des constituants du mélange. Augmentation que l'on peut attribuer aux variations de polarisabilité de la base azaaromatique ou du carbure aromatique avec l'adjonction de groupements méthyle.

Les variations des grandeurs thermodynamiques d'excès peuvent également être dues à des interactions électrostatiques : dipôle-quadrupôle [6]. L'étude viscosimétrique [2] de ce système nous a obligé à effectuer de nombreuses mesures de densité. Nous en avons déduit une relation qui permet de calculer la densité d'un mélange de composition donné dans un domaine de température compris entre 293 et 323 K avec une précision de l'ordre de $\pm$ 0,003 :

$$d = \left(0{,}91836 + \frac{204{,}82}{T}\right) - \left(0{,}47403 + \frac{18879{,}1}{T^2}\right) x_1.$$

b. Étude des équilibres liquide-vapeur. — Les coefficients d'activité sont déduits des valeurs expérimentales (tableau III) en utilisant la relation

$$\text{Log}\,\gamma_i = \text{Log}\,\frac{y_i\,P}{x_i\,P_i^0} + \frac{B_{ii} - V_i^0}{RT}(P_i - P_i^0) + P\,\frac{\delta}{RT}(1 - y_i)^2,$$

où γ_i, coefficient d'activité du constituant i; P, pression totale mesurée x_i; et y_i sont les compositions de la phase liquide et vapeur; P_i^0 et V_i^0, la pression de vapeur et le volume molaire du produit pur à la température T. En l'absence de données expérimentales nous considérons que le coefficient du viriel d'interaction B_{12} est égal à la moyenne arithmétique des seconds coefficients du viriel des produits purs.

L'enthalpie libre molaire totale d'excès G^E est reliée aux coefficients d'activité par la relation

$$G^E = RT \sum x_i \operatorname{Log} \gamma_i$$

Les résultats expérimentaux résumés dans le tableau III montrent que le coefficient d'activité de l'hexafluorobenzène passe par un maximum pour $x_1 \simeq 0,08$, et que les grandeurs d'excès sont positives mais inférieures

TABLEAU III

Équilibre liquide-vapeur : Valeurs expérimentales

x_1	y_1	γ_1	γ_2	P (mmHg)	G^E (cal.mole^{-1})
0,989	0,993	0,986	5,430	529,3	3,7
0,940	0,987	0,979	1,756	501,3	9,8
0,903	0,981	0,980	1,536	484,2	16
0,816	0,967	0,982	1,294	443,4	22,5
0,744	0,953	0,984	1,229	409,7	27,6
0,507	0,889	0,996	1,119	300,4	36,4
0,465	0,876	1,013	1,091	284,0	36
0,306	0,795	1,078	1,075	218,0	37
0,190	0,688	1,100	1,029	158,9	28,4
0,1601	0,648	1,119	1,018	144,3	22,7
0,118	0,574	1,154	1,009	123,7	16,8
0,079	0,471	1,166	1,002	103,0	9,8
0,053	0,365	1,158	1,006	88,4	9,3
0,035	0,270	1,136	1,002	78,0	4,7

Note : Dans cet article : 1 cal = 4,184 J; 1 mmHg = (101,325/760) K. N. m^{-2}.
On attribue l'indice 1 à l'hexafluorobenzène.

à celles observées avec les systèmes hexafluorobenzène-cyclohexane ([7]) et hexafluorobenzène-pyridine ([3]).

Pour $x_1 \simeq x_2$ à 343,15 K :

Système C_6F_6-C_6H_{12}, $G^E = 168$ cal/mole,
» C_6F_6-pyridine, $G^E = 89,9$ cal/mole,
» C_6F_6-diméthyl-2.6 pyridine, $G^E = 36,4$ cal/mole.

Pour représenter nos valeurs expérimentales nous avons utilisé les équations semi-théoriques de Wilson ([8]), de Renon et Prausnitz ([9]) « NRTL » basées sur la notion de « composition locale ».

Les paramètres de ces relations sont déterminés en réalisant une régression non linéaire des valeurs expérimentales des enthalpies libres molaires totales d'excès.

Équation de Wilson :

$$\frac{G^E}{RT} = - x_1 \operatorname{Log}(x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \operatorname{Log}(x_2 + A_{21} x_1);$$

$$A_{12} = 0{,}7207, \qquad A_{21} = 1{,}0748;$$

écart type de l'estimation de « G^E » : $\sigma = \pm\ 2{,}23$ cal.mole^{-1}.

Équation RTL :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\gamma_{21}\, G_{21}}{x_1 + x_2\, G_{21}} + \frac{\gamma_{12}\, G_{12}}{x_2 + x_1\, G_{12}}\right);$$

$$\alpha = 4{,}505, \qquad \gamma_{12} = 0{,}1589, \qquad \gamma_{21} = 0{,}2041;$$

écart type de l'estimation de « G^E » : $\sigma = \pm\ 2{,}11$ cal.mole^{-1}.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) J. Brown et A. H. Ewald, *Austr. J. Sci. Res.*, A, 5, 1953, p. 306.
(2) R. Meyer, A. Barlatier et J. Metzger, *J. Chim., Phys.*, 68, 1971, p. 417.
(3) A. Barlatier, R. Meyer, H. Desplanches et J. Metzger, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1473.
(4) W. A. Duncan, J. P. Sheridan et F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1090.
(5) A. Andrews, K. W. Morcom, W. A. Duncan, F. L. Swinton et J. M. Pollock, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 1970, p. 95.
(6) M. W. Hanna, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1960, p. 2851.
(7) W. J. Gaw et F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 637.
(8) G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 127.
(9) H. Renon et J. M. Prausnitz, *AIchEJ*, 14, 1968, p. 135.

Laboratoire
« Structure et Réactivité
en Série Hétérocyclique »,
Université de Provence,
avenue Poincaré,
13397 *Marseille-Cedex* 4.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude oscillographique du courant pendant les effets d'anode dans les solutions aqueuses d'électrolyte.* Note (*) de Mme **Jocelyne Garbarz-Olivier** et M. **Christian Guilpin**, présentée par M. Georges Champetier.

Des enregistrements oscillographiques des courbes courant-temps et des courbes courant-tension ont été effectués pendant les effets d'anode (e. a.) dans des solutions aqueuses de différents électrolytes. Les résultats, qui mettent en évidence plusieurs régimes d'e. a., sont discutés et reliés en partie à l'émission lumineuse observée et à l'analyse spectroscopique que nous en avons faite.

Pendant les effets d'électrode (e. e.) obtenus dans des solutions aqueuses d'électrolyte, le courant traversant la cellule d'électrolyse est caractérisé par d'importantes fluctuations, dont l'aspect dépend de la tension appliquée. L'étude du courant à l'oscillographe nous a permis de mettre en évidence

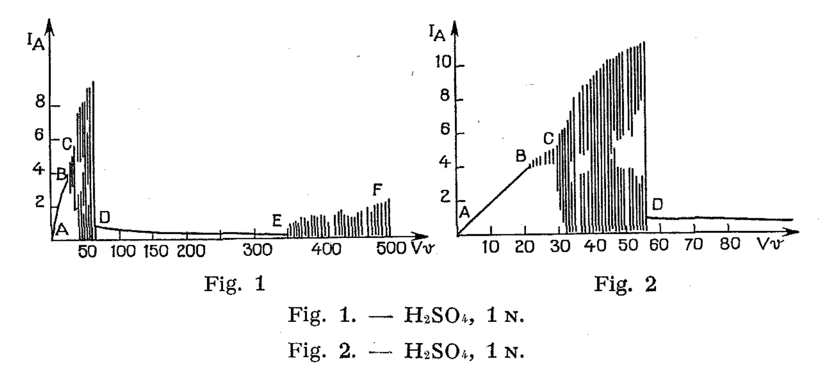


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — H_2SO_4, 1 N.

Fig. 2. — H_2SO_4, 1 N.

l'existence de plusieurs régimes d'e. e. caractérisés par des instabilités d'origines différentes. Ces instabilités de courant ont été observées par Kellogg [1], Hickling et Ingram [2], mais, elles n'avaient pas encore fait l'objet d'une étude systématique.

Nous donnons ici les résultats obtenus pour des effets d'anode et nous montrons comment ils peuvent être reliés, d'une part à notre interprétation de l'origine des e. e. [3], d'autre part à l'analyse spectroscopique de la lumière émise pendant les effets.

Dispositif expérimental. — L'électrode sur laquelle on produit l'e. a. est un fil de platine de diamètre $d = 0,5$ mm, immergé d'une hauteur $h = 1$ cm dans la solution étudiée. La contre-électrode est un fil de platine boudiné de même diamètre et de 63 cm de longueur, et la cellule d'électrolyse un bécher de 600 ml. Le circuit d'électrolyse est alimenté par une tension V variable de 0 à 600 V, et un moteur permet d'obtenir une variation linéaire de la tension en fonction du temps t telle que $V = V_0 t$ avec $V_0 = 9,8\ V.s^{-1}$. Le courant I est enregistré par un oscilloscope à

mémoire « Tektronix » 5103 N-D 13 relié aux bornes d'une résistance étalon de 0,1 Ω montée en série avec la cellule. Si la tension $V = V_0 t$ est appliquée aux bornes du circuit, on enregistre la caractéristique I (V) de la cellule. La température initiale des solutions est comprise entre 50 et 60°C, car dans ces conditions la température moyenne des solutions ne varie pratiquement pas pendant les e. a.

Notre étude a porté sur des solutions de NaOH, NaCl, HCl, H_2SO_4 principalement, pour des concentrations variant entre 0,05 et 4 N.

Résultats et discussion. — Les caractéristiques I (V) des e. a. ont toujours sensiblement la même allure quelle que soit la solution (nature du soluté et concentration). Elles font apparaître quatre régimes d'e. a. différents (*fig.* 1 et 2) décrits ci-dessous, l'effet commençant en B (rupture du régime d'électrolyse normale qui correspond à la partie AB de la courbe).

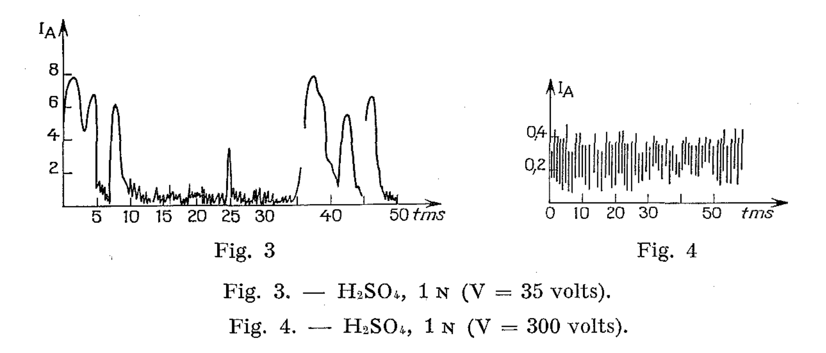


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — H_2SO_4, 1 N (V = 35 volts).

Fig. 4. — H_2SO_4, 1 N (V = 300 volts).

En revanche, le domaine de tension correspondant à chaque régime varie avec la concentration.

1° *Partie* BC. — Au point B, l'ébullition du liquide commence autour de l'électrode ([3]) ce qui l'isole partiellement du bain et augmente la résistance de la cellule. Le courant, stable pour des solutions très concentrées, présente des fluctuations de plus en plus importantes quand la dilution augmente. Dans tous les cas, des bouillonnements importants sont alors observés autour de l'électrode.

2° *Partie* CD. — Au point C on atteint des conditions pour lesquelles tend à se former autour de l'électrode un film de vapeur l'isolant presque totalement de la solution. L'énergie dissipée dans le film n'étant pas suffisante pour l'entretenir, celui-ci se détruit périodiquement avec retour à l'électrolyse, comme le montre bien la figure 3. Les bouillonnements autour de l'électrode disparaissent quand le film se forme, réapparaissent avec des crépitements quand il y a retour à l'électrolyse. On a pu observer que les pics de courant correspondant au retour à l'électrolyse sont de plus en plus espacés et de plus en plus fins de C vers D.

3° *Partie* DE. — Dans ce domaine de tension le film de vapeur est à peu près stable et d'autant plus stable que la solution est plus concentrée. Le courant fluctue avec une fréquence élevée, autour d'une valeur moyenne bien déterminée (*fig.* 4). Quelle que soit la concentration des solutions étudiées, on trouve que cette valeur moyenne est toujours du même ordre de grandeur, variant de 0,4 à 0,1 A environ quand on passe de D à E. Ceci montre que l'existence et la stabilité du film sont essentiellement liées à la puissance moyenne V.I qui y est dissipée. Numériquement, on trouve que le produit V.I reste compris entre 30 et 60 W environ.

Dans le cas des solutions contenant des ions de faible énergie d'excitation (alcalins ou alcalino-terreux) en concentration suffisante (1 N) on observe une émission lumineuse dès le point D. Elle correspond à l'excitation des éléments alcalins (4). Notons que l'allure du courant est la même qu'il y ait émission lumineuse ou non.

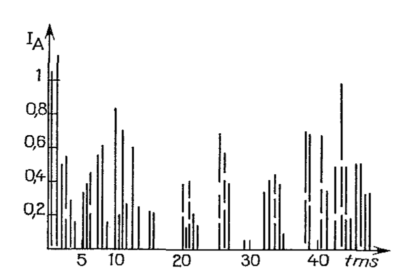


Fig. 5. — H_2SO_4, 1 N (V = 450 volts).

On peut expliquer le passage du courant dans cette partie de la caractéristique de deux façons : par la poursuite de l'électrolyse, un faible contact subsistant entre la solution et l'électrode; ou par le passage d'une petite fraction des ions de la solution dans la vapeur. (On sait en effet qu'en régime d'ébullition, la vapeur entraîne toujours un peu de liquide dans la phase vapeur.) Toutefois, un certain nombre d'observations conduisent à penser que l'électrolyse normale ne se poursuit pas : *a.* l'absence de grandes fluctuations de courant; *b.* la température élevée de la vapeur autour de l'électrode (l'électrode est souvent portée au rouge dans cette région, ce qui correspond à une température de quelques centaines de degrés).

4° *Partie* EF. — A partir d'une tension qui dépend de la solution d'électrolyte étudiée (250 V pour NaOH 1 N, 480 V pour NaOH 0,05 N), le courant présente à nouveau de grandes fluctuations (*fig.* 5) et croît en moyenne, bien qu'il soit nul le plus souvent. On observe alors une émission lumineuse autour de l'électrode, quelle que soit la solution. L'analyse spectroscopique de cette lumière a montré qu'elle est due à l'excitation de l'hydrogène, de l'oxygène ionisé (OII) et des éléments

alcalins si la solution en contient. On peut alors interpréter l'allure du courant de la façon suivante : les pics de courant doivent correspondre à des décharges électriques dans le film de vapeur accompagnées par une décomposition et une ionisation de la vapeur d'eau. Le désamorçage rapide des décharges peut être dû à la chute de tension « aux bornes » du film quand le courant de décharge le traverse, ou à une augmentation de l'épaisseur du film par suite de l'échauffement accompagnant les décharges.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) H. H. Kellogg, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 133.
(2) A. Hickling et M. D. Ingram, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 783.
(3) J. Garbarz-Olivier et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1359.
(4) P. Mergault, J. C. Valognes, J. Garbarz-Olivier et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 241.

Laboratoire de Physique des liquides ioniques, Université Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,* Tour 15-14,
75005 *Paris.*

MAGNÉTOCHIMIE. — *Susceptibilité magnétique et résistivité électrique du composé* $EuSn_3$. Note (*) de Mme **Annick Percheron**, MM. **Ouri Gorochov** et **Jean-Claude Achard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure de la susceptibilité magnétique et celle de la résistivité électrique du composé $EuSn_3$ ont été effectuées entre 10 et 300 K. Ces mesures ont mis en évidence l'existence d'un ordre magnétique au-dessous de 38 K.

Le composé $EuSn_3$ est le composé le plus riche en étain du système EuSn dont nous établissons actuellement le diagramme de phases. Nous avons décrit précédemment la méthode de préparation de ce composé [1] qui, en raison de sa très grande réactivité est préparé et manipulé en atmosphère

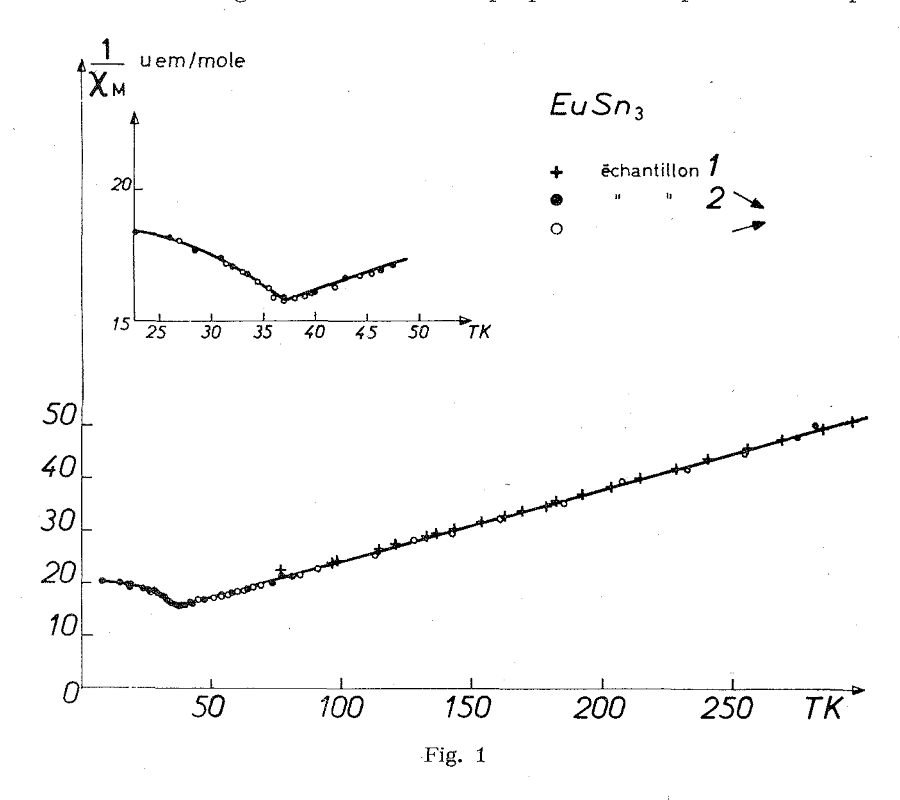


Fig. 1

rigoureusement inerte. Un traitement thermique approprié a permis d'obtenir des échantillons monocristallins, contrôlés par métallographie et radiocristallographie. Leurs dimensions sont de l'ordre de $2 \times 1 \times 2$ mm.

Le paramètre de la maille cubique à faces centrées de type $AuCu_3$, déterminé, par la méthode de Nelson-Riley, à partir des diagrammes de Debye-Scherrer est $4{,}742 \pm 0{,}004$ Å.

Les mesures de susceptibilité magnétique sont effectuées entre 10 et 300 K à l'aide d'une balance de translation par la méthode de Faraday, la valeur du champ magnétique est de 3 000 Oe environ.

La valeur utilisée pour la correction due au diamagnétisme atomique sous-jacent est -82.10^{-6} u. é. m/mole [2]. La valeur de l'inverse de la susceptibilité magnétique, de deux échantillons différents, est représentée,

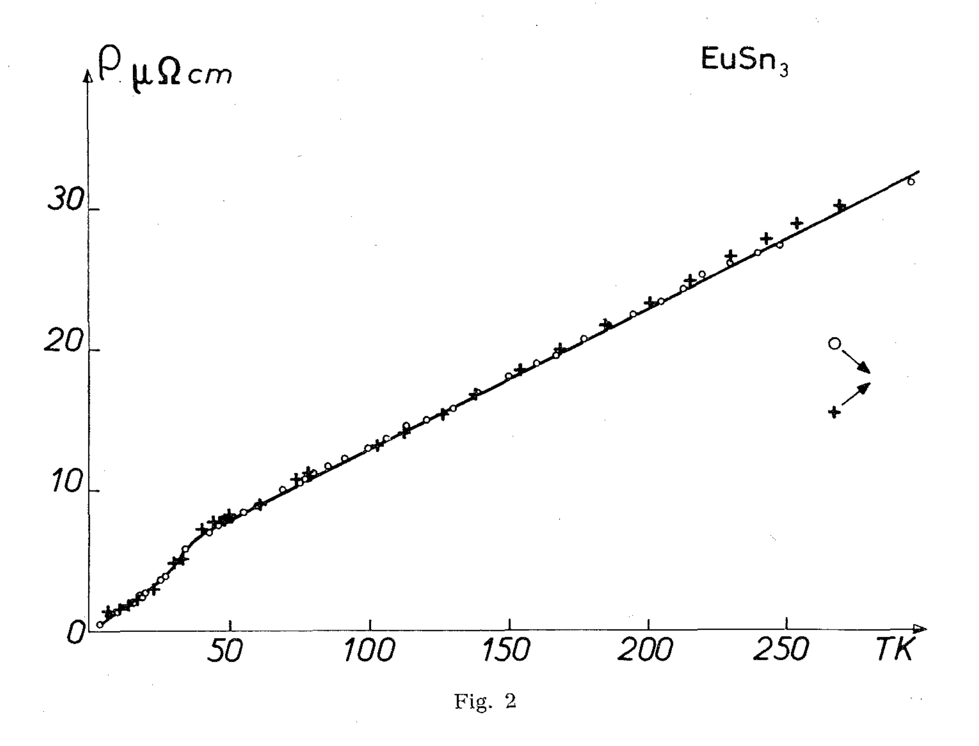


Fig. 2

en fonction de la température, sur la figure 1. La variation est linéaire entre 38 et 300 K, et suit une loi de Curie-Weiss correspondant à un moment paramagnétique de 7,65 μ_B et une température de Curie paramagnétique θ_p de -75 K.

A 38 K, on observe une discontinuité de la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, ce qui indique l'établissement d'un ordre antiferromagnétique ($\theta_N = 38$ K). Ce résultat est en accord avec les mesures d'aimantation effectuées récemment par Loewenhaupt [3].

Le point de Néel de $EuSn_3$ ($\theta_N = 38$ K) est notablement plus élevé que celui du composé isomorphe $EuPb_3$ ($\theta_N = 22$ K) [4], bien que la faible différence des paramètres cristallins (4 % environ) ne puisse modifier sensiblement les interactions entre les atomes d'europium. Cependant, le point d'ordre des stannures est toujours plus élevé que celui des plombures pour les composés de terre rare de type $AuCu_3$ [5].

La valeur du moment déduit de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ ($\mu = 7,65\ \mu_B$) est proche de la valeur calculée pour l'ion libre Eu^{2+} ($\mu = 7,9\ \mu_B$) et montre que dans ce composé l'ion est dans un état $^8S_{7/2}$ identique à celui de l'ion libre Gd^{3+}. Nous pouvons remarquer la similitude des valeurs mesurées pour le composé $GdSn_3$ ($\theta_p = -73$ K; $\theta_N = 35$ K; $\mu = 8\ \mu_B$) [6].

La résistivité électrique des échantillons est mesurée dans l'intervalle de température 4,2-300 K, en courant continu, par la méthode de Van der Pauw [7]. Les contacts électriques sont assurés par des fils d'indium fixés à l'échantillon par soudure ultrasonore à l'indium.

La variation thermique de la résistivité représentée sur la figure 2 est caractéristique d'un composé métallique : la valeur de la résistivité à 300 K ($\rho = 30\ \mu\Omega.cm$) est légèrement supérieure à la valeur obtenue par application de la loi d'additivité ($\rho = 25\ \mu\Omega.cm$); le rapport de résistivité $\rho_{300}/\rho_{4,7}$ est égal à 55.

La valeur de la résistivité à 4,7 K est 0,57 $\mu\Omega$.cm. A très basse température, la variation n'est pas linéaire. Entre 20 et 38 K, la variation est très rapide et au-dessus, elle a pour expression la droite d'équation : $\rho = 0,101\ T + 2,95\ \mu\Omega.cm$.

Cette discontinuité correspond au passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique pour lequel intervient un terme de désordre de spin indépendant de la température.

La valeur du rayon ionique du paramètre cristallin et le moment magnétique mettent en évidence le caractère divalent de l'europium dans le composé $EuSn_3$. La discontinuité de la courbe de résistivité à 38 K est la manifestation de l'ordre magnétique observé par la mesure de susceptibilité.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) A. Bacha, C. Chatillon, A. Percheron, J.-C. Mathieu et J.-C. Achard, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 995.
(2) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1956.
(3) M. Loewenhaupt, *Z. Physik*, 258, 1973, p. 209-222.
(4) R. D. Hutchens et W. E. Wallace, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 564-566.
(5) P. Lethuillier, *Thèse*, Grenoble, 1972.
(6) T. Tsuchida et W. E. Wallace, *J. Chem. Phys.*, 43, n° 11, 1965, p. 3811.
(7) L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Repts.*, 13, 1958, p. 1-9.

Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.,
1, *place Aristide Briand,*
92190 *Bellevue*
et
Laboratoire de Chimie minérale,
Université René Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'oxygène sur la formation de pores dans les joints de grains lors du fluage intergranulaire de bicristaux de cuivre.* Note (*) de MM. **Patrick Lagarde** et **Michel Biscondi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le développement de pores dans les joints de grains au cours du fluage intergranulaire de bicristaux de cuivre, sous faible contrainte, est dû à la présence d'oxydes formés soit lors de la fabrication du bicristal, soit pendant l'essai de fluage.

Le développement de pores dans les joints de grains du cuivre pendant le fluage est un phénomène fréquemment observé. La présence de ces trous est attribuée soit au glissement intergranulaire [(1), (2)] provoquant la décohésion des cristaux au niveau d'irrégularités (précipités, marches, nœuds triples), soit à la condensation de lacunes [(3), (4)] due aux contraintes de compression et de tension s'exerçant sur les joints. Ces trous ont été observés soit dans des échantillons polycristallins déformés sous contrainte relativement élevée (2), soit dans des bicristaux grossièrement orientés (1), élaborés sous balayage d'argon pouvant contenir de faibles quantités d'oxygène (5) ou testés en atmosphère légèrement oxydante (1). Il nous a donc semblé souhaitable de faire des essais dans des conditions mieux définies : pour cela nous avons étudié le fluage purement intergranulaire de bicristaux de cuivre orientés avec précision (6), la concentration en oxygène étant soigneusement contrôlée lors de l'élaboration et lors des essais de fluage.

Les éprouvettes sont des bicristaux de cuivre OFHC, de flexion, symétriques, désorientés de 50° autour de l'axe commun $\langle 100 \rangle$. Le fluage est produit par cisaillement à haute température (500 à 1000°C) du plan du joint parallèlement à la direction commune $\langle 100 \rangle$. Pour certains essais, en intervenant sur la forme des mordaches et en imposant un angle de 45° entre le plan du joint et la direction de traction, on a superposé à la cission une contrainte de compression ou de tension perpendiculaire au plan du joint, ayant même intensité que celle de cisaillement (50 à 200 gf/mm^2). Le glissement de 20 à 100 μm en général en fin d'essai, est enregistré en continu (7). Le fluage ainsi obtenu est, en première approximation, purement intergranulaire.

Pour préciser l'influence de l'oxygène sur le comportement des bicristaux de cuivre au cours du fluage, nous les avons fabriqués soit sous vide meilleur que 10^{-3} Pa et ils sont alors exempts d'oxydes, soit sous un balayage de 2.10^{-4} cm^3/s d'oxygène; dans ce cas, des oxydes de cuivre (Cu_2O), dont le volume moyen est de 200 μm^3 (*fig.* 1), se forment

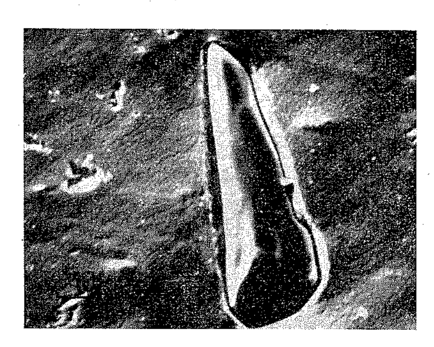


Fig. 1

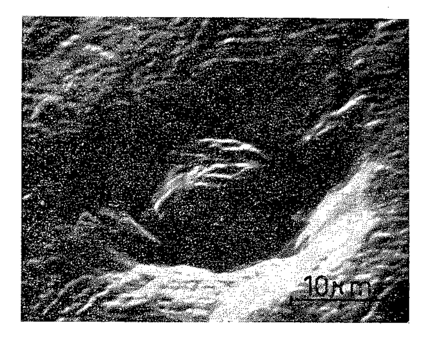


Fig. 2

Fig. 1. — Oxyde de cuivre (Cu_2O) formé dans le plan du joint lors de l'élaboration du bicristal. Le joint de grains a été fragilisé par du mercure liquide, débarassé de celui-ci après rupture, par chauffage à 370°C sous argon et observé par microscopie électronique à balayage.

Fig. 2. — Oxyde de cuivre formé dans le plan du joint lors de l'élaboration du bicristal et entouré d'une cavité produite par un fluage de 8 μm.
Le joint a été fragilisé au mercure et observé comme celui de la figure 1.

uniquement dans le joint de grains et on en dénombre environ 100 par millimètre carré. Les essais de fluage ont été conduits soit sous un vide meilleur que 10^{-3} Pa, soit sous balayage d'hydrogène, soit sous un balayage de 10^{-3} à 10^{-1} cm^3/s d'oxygène. L'influence de l'oxygène sur la formation des oxydes et des pores est résumée dans le tableau suivant :

Tableau

Fabrication	Fluage		
	Atmosphère oxydante	Vide meilleur que 10^{-3} Pa	Atmosphère réductrice
Atmosphère oxydante (oxydes dans le joint)	Formation de pores dans le joint d'abord au voisinage des oxydes (*fig.* 2 et 3). Rupture possible si une tension s'ajoute à la cission		Formation de pores : fragilisation par l'hydrogène (rupture catastrophique) [8]
Vide meilleur que 10^{-3} Pa (pas d'oxydes initialement dans le joint)	Formation d'oxydes et de pores dans le joint. Rupture possible sous tension	Pas de formation d'oxydes ni de pores dans le joint même sous tension	

Ainsi la formation de pores intergranulaires pendant le fluage du cuivre sous faible contrainte nécessite la présence d'oxydes dans les joints de grains.

En l'absence de fluage, le maintien d'un bicristal de cuivre à 1000°C pendant 48 h à l'air, crée une couche d'oxydes de 2 mm d'épaisseur, mais ne provoque pas leur formation dans le joint. Par contre, un balayage d'oxygène de 10^{-3} cm^3/s pendant 2 h à 700°C crée une oxydation de la surface à peine décelable à l'œil nu, mais suffit, lors du fluage, à former des oxydes dans le joint. La pénétration d'oxygène dans le joint de grains est donc étroitement liée au glissement intergranulaire.

Lorsque le joint ne contient pas d'oxydes, initialement ou non, les contraintes de compression ou de tension ajoutées à celle de cisaillement

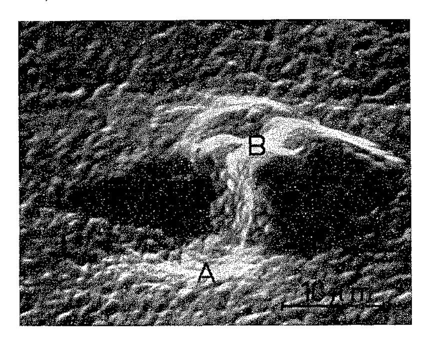


Fig. 3. — Action mécanique des oxydes.
Sur le même échantillon que celui de la figure 2, un oxyde ancré sur l'autre face du joint a créé un pore (A) et un bourrelet (B) lors du glissement intergranulaire.

n'ont d'effet ni sur la vitesse initiale, ni sur la forme générale des courbes de fluage. Par contre, en présence d'oxydes, il en est autrement : dans le cas d'un cisaillement avec compression les courbes de fluage sont inchangées et la porosité est très faible; dans le cas d'un cisaillement pur ou d'un cisaillement avec tension, on obtient des vitesses initiales de fluage plus faibles et une forte porosité. Les trous, qui se forment d'abord au voisinage des oxydes, grossissent rapidement si la contrainte est suffisante (200 gf/mm^2) et si l'oxydation est forte. Comme la force de cisaillement reste constante, il s'ensuit une augmentation de la contrainte dans le plan du joint, une accélération du glissement intergranulaire et donc de la croissance des pores. Des ruptures intergranulaires peuvent ainsi survenir en quelques minutes.

L'ensemble de ces résultats nous montre d'abord que la germination des pores au cours du fluage intergranulaire sous faible contrainte n'est due qu'aux oxydes présents dans le joint de grains. Ils créent ces trous soit par leur action mécanique (*fig.* 3), soit par le puits de lacunes qu'ils représentent dans le plan du joint (*fig.* 2), soit par leur réduction par l'hydrogène avec formation de vapeur d'eau. On ne constate jamais la formation de pores lors du fluage purement intergranulaire, même sous tension, de bicristaux de cuivre exempts d'oxydes. En présence d'oxydes,

la croissance de la porosité au cours du fluage dépend principalement des contraintes de tension ou de compression, même faibles, s'exerçant sur le joint.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) J. INTRATER et E. S. MACHLIN, *J. Inst. Met.*, 88, 1959-1960, p. 305.
(2) P. W. DAVIES et K. R. WILLIAMS, *Met. Sci. J.*, 3, 1969, p. 220.
(3) A. GITTINS, *Met. Sci. J.*, 4, 1970, p. 186.
(4) G. W. GREENWOOD, *Phil. Mag.*, 19, 1969, p. 423.
(5) J. INTRATER et E. S. MACHLIN, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 471.
(6) J. Y. BOOS, B. DUQUAIRE, F. FAURE, F. LEROY, C. RANSON et J. RIEU, *Mém. scient. Rev. Met.*, 68, 1971, p. 443.
(7) M. BISCONDI et C. GOUX, *Mém. scient. Rev. Met.*, 65, 1968, p. 167.
(8) S. HARPER, V. A. CALLCUT, O. W. TOWNSEND et R. EBORALL, *J. Inst. Met.*, 90, 1961-1962, p. 414.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Étienne,
158, *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères à extrémités fonctionnelles : fixation de la quinine en extrémités de chaînes polyalcadiéniques.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi**, **Alain Menil** et **Alain Pleurdeau**, présentée par M. Georges Champetier.

La fixation de la quinine sur les extrémités fonctionnelles chloroformiates des polyalcadiènes permet d'accéder à des polymères carbonates de quinine possédant des propriétés pharmaceutiques potentielles. Ces polymères sont caractérisés par mesure de leurs masses moléculaires, par spectrographie infrarouge et de RMN. De plus, ces résultats sont comparés à ceux obtenus à partir de molécules modèles de polyisoprène ou polybutadiène ω-chloroformiate telles que les chloroformiates de géranyle, de farnésyle, d'heptène-3 yle-1, de dodécadiène-4.8 yle-1.

La modification chimique des extrémités fonctionnelles des polyalcadiènes par des produits appropriés, peut conduire à des polymères possédant des propriétés pharmaceutiques potentielles; la quinine, principal alcaloïde du quinquina, aux propriétés antimalariales, est fixée aux extrémités de polyisoprènes ou polybutadiènes de faible masse par l'intermédiaire d'une liaison carbonate. Cette liaison est obtenue en faisant réagir la fonction alcool secondaire de l'alcaloïde avec l'extrémité chloroformiate des polymères.

Une étude préalable a été conduite sur des molécules modèles ([1]) des polyalcadiènes ω-chloroformiates : les chloroformiates de géranyle et de farnésyle sont utilisés comme modèles isoprénoïdes; les modèles de type polybutadiénique sont les chloroformiates d'heptène-3 yle-1 et de dodécadiène-4.8 yle-1. Ces molécules présentent toutes une analogie structurale avec les polymères dont elles produisent une ou plusieurs unités [([2]), ([3])] dans un enchaînement régulier. La spectrographie infrarouge met en évidence les bandes caractéristiques de la fonction chloroformiate à 1780, 1150 et 690 cm^{-1}. Les spectres de résonance magnétique nucléaire montrent un triplet à 4,25 ou $4,30.10^{-6}$ (60 MHz) ou à $4,42.10^{-6}$ (100 MHz). Ce triplet dont les constantes de couplage varient de 5 à 7 c/s est caractéristique du groupe méthylénique porteur de la fonction étudiée. Les chloroformiates modèles cités ci-dessus réagissent avec la quinine pour conduire à des composés dont les bandes d'absorption en spectrographie infrarouge à 1750 et 1250 cm^{-1} correspondent à celles attendues pour la liaison carbonate.

Ces résultats ont permis d'envisager la même réaction sur des polyisoprènes ou polybutadiènes ω ou ω,ω'-chloroformiates, de faible masse moléculaire. Ceux-ci sont synthétisés à partir de polymères hydroxylés obtenus par processus anionique. Cette méthode permet d'une part de contrôler la masse des polymères et d'autre part d'introduire des groupements fonctionnels en extrémités de la chaine macromoléculaire [([4]), ([5]), ([6])]. Dans le cas des polymères monofonctionnels, l'amorceur utilisé est le

n-butyl-lithium, le solvant est le n-hexane tandis que le naphtalène-lithium dans le tétrahydrofuranne permet d'accéder à des polymères bifonctionnels. La désactivation des extrémités carbanioniques par l'oxyde d'éthylène conduit à des alcools macromoléculaires ([5]) dont les microstructures sont bien définies : 80 à 90 % de 1-4 pour les polymères amorcés par le butyl-lithium; 50 à 60 % de 3-4, 30 % de 1-2 pour les polyisoprènes, 80 à 90 % de 1-2 pour les polybutadiènes amorcés par le naphtalène-lithium. Les chloroformiates sont préparés par action du phosgène liquide ([7])

$P\ CH_2CH_2OCOCl$

$ClOCOCH_2CH_2\ P\ CH_2CH_2OCOCl$

$P\ CH_2CH_2O-CO-O-$quinine 1

quinine$-O-OC-OCH_2CH_2\ P\ CH_2CH_2O-CO-O-$quinine 2

P = ... x, ... y, ... z R H, CH_3

1 X ≫ Y > Z

2 Y > X > Z

sur les alcools précités, en solution dans l'hexane ou le benzène; à chaque fois, un excès de 50 % de phosgène est utilisé afin de limiter la formation de carbonates qui correspondraient à un allongement de la chaîne macromoléculaire; le polymère est récupéré par évaporation du solvant et séché sous vide. L'apparition des bandes à 1780 et 690 cm^{-1} ainsi que l'absence de bande à 1740 cm^{-1} (vibration du carbonyle de la fonction carbonate) indiquent bien la formation de la liaison chloroformiate et montrent bien l'absence de réactions de couplage; ceci est confirmé par l'apparition en spectrographie de RMN d'un triplet à $\delta = 4{,}12.10^{-6}$ (100 MHz) caractéristique du groupe méthylénique porteur de la fonction chloroformiate en extrémité de chaîne.

Ces polymères réagissent avec la quinine dans des conditions similaires à celles utilisées par M. Imoto et coll. ([8]) : la quinine en solution chloroformique est additionnée au polymère dissous dans le benzène; la réaction se poursuit 72 h à température ambiante; le polymère est ensuite récupéré et purifié suivant les méthodes habituelles. Les produits de la réaction qui sont des carbonates mixtes de polyalcadiènes et de quinine

présentent en spectrographie infrarouge les bandes d'absorption à 1750 et 1250 cm^{-1} dues à la fonction carbonate. La spectrographie de RMN après amplification, confirme ces résultats et met en évidence un triplet centré à $\delta = 4,02.10^{-6}$ caractéristique des protons en α de la fonction carbonate; le proton H_9 de la quinine quant à lui est déplacé de $\delta = 5,50$ à $6,64.10^{-6}$ pour un polybutadiène carbonate de quinine, et à 6,30 ou $6,50.10^{-6}$ dans le cas des polyisoprènes carbonates de quinine. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans l'étude de cette réaction sur molécules modèles.

Cette étude a été réalisée à partir de polymères liquides $(1\,000 < \overline{M}_n < 3\,000)$. Compte tenu du poids moléculaire de la quinine $(M = 324)$, la détermination, par osmométrie des masses moléculaires, conduit à des résultats expérimentaux en accord avec les valeurs théoriques.

L'ensemble des résultats précédents fournit les preuves de la fixation de la quinine aux extrémités des chaînes de polyalcadiènes ω ou ω,ω' fonctionnels par l'intermédiaire d'une liaison carbonate. Les bons résultats obtenus dans ce cas précis permettent d'envisager la généralisation de cette réaction à d'autres types de composés à propriétés pharmaceutiques ou biologiques, en particulier le cholestérol et la vitamine A.

D'autre part, la fixation de ces composés directement sur la chaîne macromoléculaire est en cours d'étude, toujours par l'intermédiaire d'une liaison carbonate. Ceci devrait donc permettre d'obtenir des polymères dont les extrémités ou certaines parties de la chaîne macromoléculaire posséderaient par l'intermédiaire des produits fixés, des propriétés pharmaceutiques potentielles.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) C. Pinazzi, A. Menil et A. Pleurdeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1345.
(2) E. H. Farmer et F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1519; *J. Polymer. Sci.*, 1946, p. 296.
(3) C. Pinazzi, H. Gueniffey, G. Levesque, D. Reyx et A. Pleurdeau, *J. Polymer. Sci.*, 1969, part C (22), p. 1161.
(4) H. Brody, D. H. Richards et M. Szwarc, *Chem. and Ind.* (London), 45, 1958, p. 1473.
(5) E. J. Goldberg, U. S. Patent nº 3.055.952, 1962.
(6) M. Szwarc, M. Lévy et R. Milkovich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2656.
(7) M. Matzner, R. Kukjy et R. Cotter, *Chem. Rev.*, 64, 1964, p. 645.
(8) K. Yamauchi, M. Kinoshita et M. Imoto, *J. Makromol. Sci. Chem.*, A 6 (1), 1972, p. 73; *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 44, 1971, p. 3186.

Laboratoire de Chimie
et Physicochimie organique
et macromoléculaire,
E. R. A. 311,
Centre Universitaire,
72000 *Le Mans.*

CHIMIE THÉORIQUE. — (I) *Simulation des systèmes chimiques par une méthode de Monte-Carlo.* Note (*) de M. **Patrick Hanusse**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On expose un modèle de simulation de Monte-Carlo pour les systèmes chimiques. A titre d'application, l'effet comparé des fluctuations sur le cycle de Lotka et sur un cycle limité est présenté.

Introduction. — La description de l'évolution d'un système chimique est généralement faite au moyen d'un schéma réactionnel dont le but est de décomposer en étapes élémentaires simples, un phénomène global. Ce schéma étant donné, et la thermodynamique ne fournissant aucune loi cinétique, celle-ci sera donnée arbitrairement, le plus souvent la loi cinétique de Van't Hoff. Cette description conduit à écrire un système d'équations différentielles, généralement non-linéaire, du premier ordre.

L'intégration des équations différentielles qui gouvernent l'évolution des systèmes chimiques, même les plus simples, est souvent impossible analytiquement. On a alors recours, soit à un calculateur analogique, soit aux méthodes numériques sur calculateur digital. Néanmoins, plusieurs tentatives ont été faites au moyen de méthodes de Monte-Carlo [(1), (2)]. La mise en œuvre de telles méthodes est principalement limitée, soit par la taille mémoire, soit par le temps de calcul.

Nous avons mis au point un modèle de simulation qui permet de suivre dans le temps et dans l'espace l'évolution d'un système chimique ouvert ou fermé quelconque. Ceci est effectué au moyen d'un petit ordinateur (3) dans des temps compétitifs avec ceux des méthodes des numériques comme celle de Runge-Kutta, sur un ordinateur beaucoup plus puissant.

Principe de la méthode (4). — Soit N_i le « nombre de particules » de l'espèce A_i (ou encore sa « concentration »). Soit N le nombre maximal de particules que peut contenir le système. Tirons alors au hasard un « point » sur l'axe suivant :

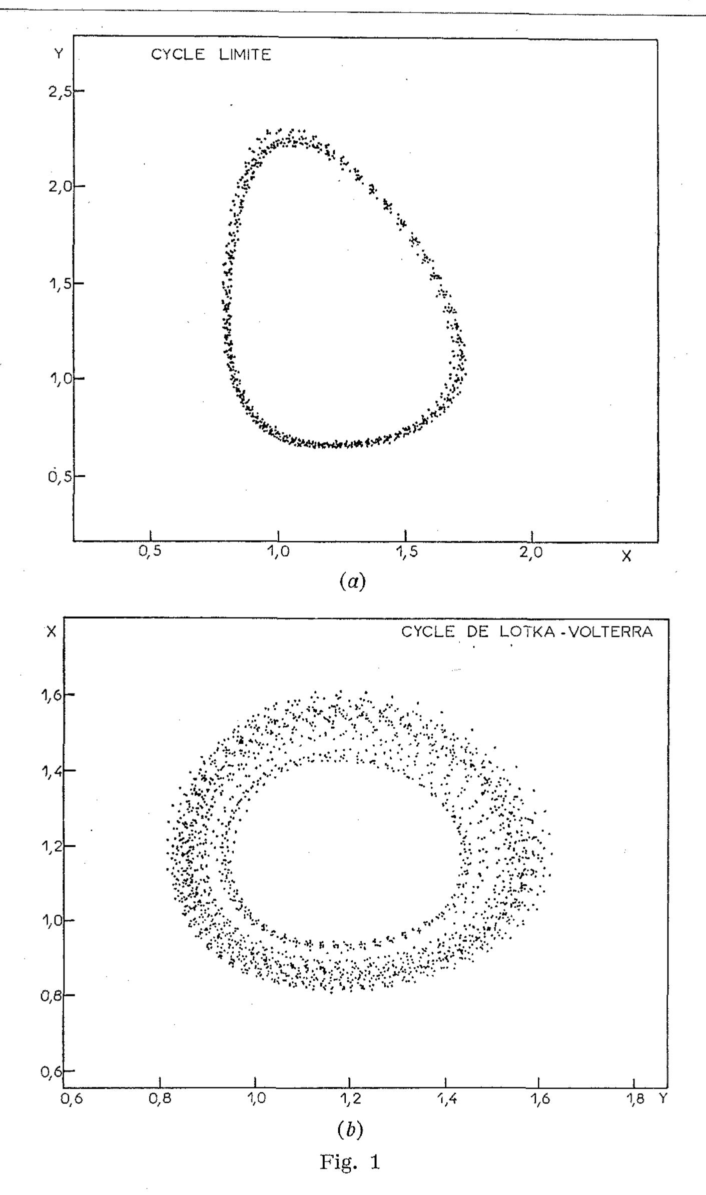
A_1	A_2	A_3	
0 — N_1	N_1 — N_1+N_2	N_1+N_2 — $N_1+N_2+N_3$	— N

Chaque segment a une longueur proportionnelle au nombre de particules qu'il représente. On voit que la probabilité de tirer l'espèce A_1 est

$$p_1 = \frac{N_1}{N}.$$

Chaque fois que A_1 est tiré, enlevons w particules de l'espèce A_1, et ajoutons w particules de l'espèce A_2. Nous simulons ainsi la réaction

$$A_1 \rightarrow A_2$$



(*a*)

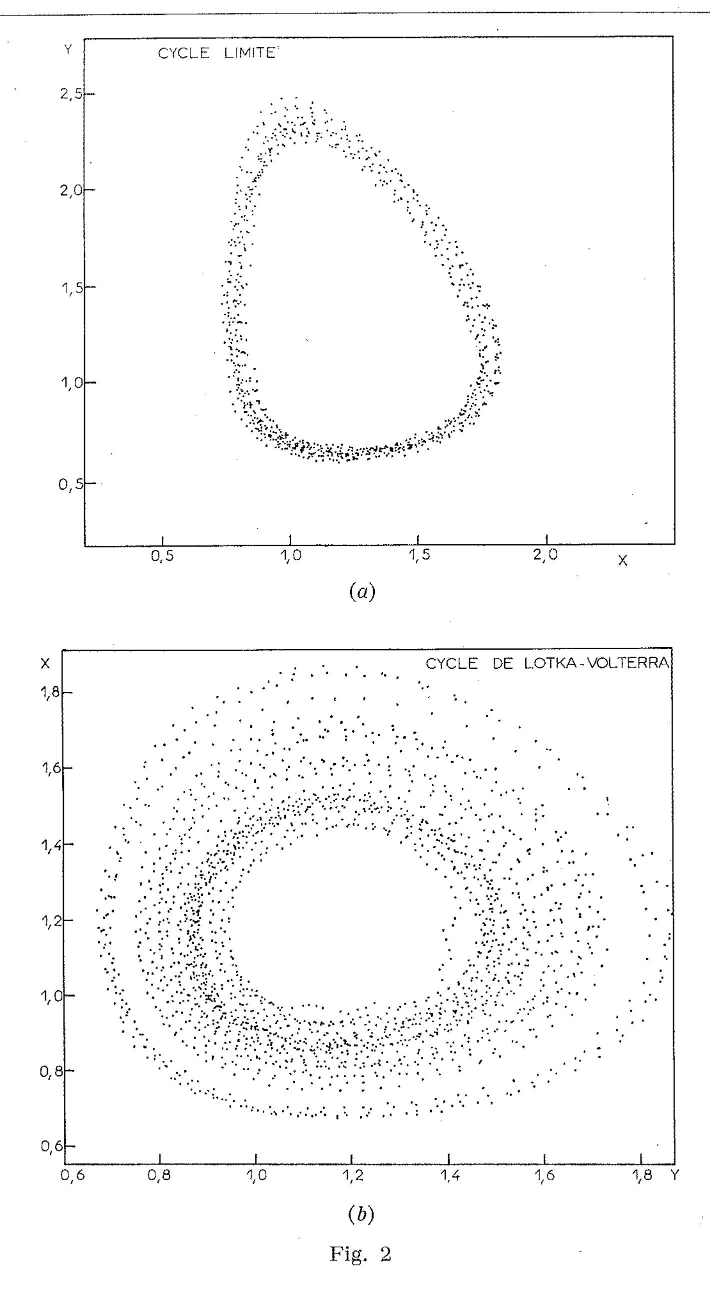
(*b*)

Fig. 1

dont la constante de vitesse est proportionnelle au produit $w\,T_u$, T_u est le nombre de tirages, arbitraire, par unité de temps.

De la même manière, en considérant deux tirages successifs, il est possible de simuler des réactions bimoléculaires. Il n'existe aucune restriction sur la forme et la complexité du schéma réactionnel, ou sur le nombre d'espèces en présence.

Le programme permet également de simuler la diffusion des espèces dans l'espace. Pour ce faire, le système est représenté par une suite de



(*a*)

(*b*)

Fig. 2

« boîtes » accollées, équivalentes par rapport aux réactions chimiques. Chaque fois qu'une espèce, disons A_i, est tirée dans une boîte, w_i particules de cette espèce sont réparties dans les deux boîtes adjacentes. La loi de Fick est ainsi simulée. Divers types de contraintes aux limites peuvent être imposés.

Applications. — Au moyen du calculateur utilisé, il est possible d'effectuer plus de 2.10^5 tirages/mn sur un système d'une boîte. Ceci permet d'atteindre une très bonne précision pour des temps tout à fait raisonnables; par exemple, mieux que 1 %, en moins de 4 s pour une réaction élémentaire monomoléculaire. Il n'y a pas de limitation de principe à la précision, mais le temps de calcul est quadruplé lorsque la précision est doublée. Lorsqu'on fait intervenir la diffusion, les temps de calcul sont évidemment plus importants. On peut atteindre 3.10^3 tirages/mn sur un système de 100 boîtes. Plusieurs heures, peu coûteuses sur une telle machine, peuvent alors être nécessaires, mais il faut noter qu'alors, le système comporte plusieurs centaines de variables indépendantes. Une méthode numérique en demanderait autant sur un calculateur plus important.

Tous les processus, réactions chimiques, diffusion, sont décrits de manière trés simple. Ceci permet de passer d'un schéma réactionnel à un autre, sans adaptation du programme, qui à cet égard « compile » la description du processus.

Nous avons principalement utilisé ce programme dans l'étude des systèmes dissipatifs chimiques [(5), (8)]. Un des intérêts essentiels de cette méthode est qu'elle inclut de par sa nature stochastique, une représentation au moins qualitative, des fluctuations de concentration dans le système. Il est possible de régler le niveau de fluctuations, et de voir l'effet produit sur le système. En effet, l'amplitude moyenne des fluctuations est proportionnelle à $w^{1/2}$ pour une valeur donnée du produit $w\,T_u$. Les figures représentent la trajectoire du système (ou sa projection) dans le plan des espèces, pour le cycle de Lotka-Volterra, et pour un cycle limite [(5), (8)]. (On a représenté la trajectoire par des points à intervalles de temps constant.) Le niveau des fluctuations est le même pour les figures 1 *a* et 1 *b*; il est doublé sur les figures 2, par rapport aux figures 1 (*w* quadruplés). Ceci permet d'illustrer de façon frappante le comportement essentiellement différent des deux cycles. Le cycle de Lotka-Volterra est dans un état de stabilité marginale, le cycle limite est stable [(6), (7)]. Cette méthode s'avère donc très intéressante dans un domaine où une approche analytique est actuellement très difficile. L'incertitude qui entâche donc les résultats de toute méthode de Monte-Carlo n'est donc pas ici défavorable.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) L. J. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3588.
(2) P. Lindblad et H. Degn, *Act. Chem. Scand.*, 21, n° 3, 1967, p. 791.
(3) D. E. C., PDP 8/I, 8 *k* mots de 12 bits; langage assembleur.
(4) Pour les détails, *voir* (5).
(5) P. Hanusse, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Université de Bordeaux I, janvier 1973.
(6) N. Minorsky, *Non-linear Oscillation*, Van Nostrand, 1962.
(7) P. Glansdorff et I. Prigogine, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971.
(8) P. Hanusse, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973 (à paraître).

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude structurale aux rayons X d'un sulfoxyde du* trans-*diméthyl*-2.5 cis-*isopropylidènedioxy*-3.4 *thiophane, composé modèle de la biotine*. Note (*) de Mlles **Cécile Stora** et **Andrée Marquet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'ébauche de la structure a été déterminée aux rayons X par la méthode de l'atome lourd. Elle confirme les résultats obtenus par la RMN, tant en ce qui concerne la configuration au soufre que la conformation de la molécule.

La configuration des sulfoxydes de la biotine [1] a pu être déterminée par l'un d'entre nous [2] grâce à l'étude comparative en RMN d'une série de composés de structure voisine, dérivés du *cis*-isopropylidène dioxy-3.4

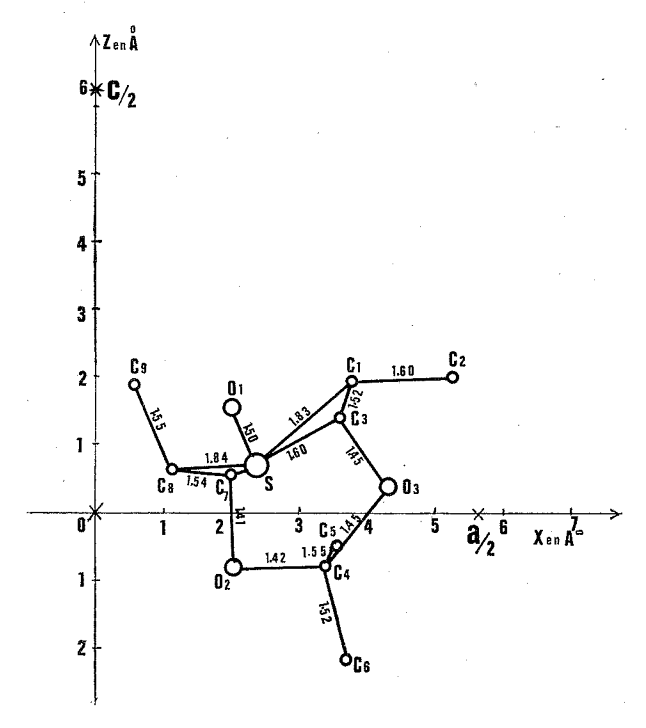


Fig. 1. — Projection de la molécule sur le plan xOz et distances interatomiques en angströms.

thiophane et de ses trois homologues diméthylés en 2 et 5. Les attributions de la configuration par RMN reposant sur l'application de règles empiriques et, par ailleurs, les conclusions de l'analyse conformationnelle de tous ces produits étant relativement inattendues [3], il était important d'avoir, pour au moins un des composés, une confirmation de la structure par les rayons X dans le cristal.

Le produit choisi pour cette étude est l'un des sulfoxydes dérivé du *trans*-diméthyl-2.5 *cis*-isopropylidènedioxy-3.4 thiophane ([4]). C'est l'isomère prépondérant (F = 87°) obtenu par oxydation du sulfure ([3]).

Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes allongées, à extinction droite le long de la grande arête *b*. Ils se subliment assez rapidement à la température ordinaire, aussi un cristal assez gros fut prélevé

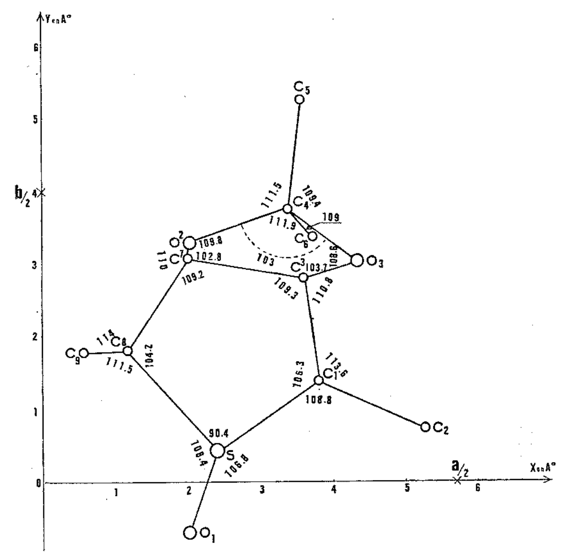


Fig. 2. — Projection sur xyO et angles de valence en degrés.

(largeur : 0,6 mm; épaisseur : 0,4 mm; longueur : 1 mm au début de l'étude et 0,5, 0,25 et 0,85 mm à la fin).

Aux rayons X, les diagrammes de rotation et de Weissenberg indiquent que les cristaux sont monocliniques et de groupe spatial P $2_1/n$. La mesure précise des paramètres de la maille a été obtenue par affinement par les moindres carrés, à partir de la mesure à la demi-lune du diffractomètre semi-automatique des angles θ de 47 réflexions, conduisant aux valeurs suivantes accompagnées de leur déviation standard :

a = 11,42 Å (0,01); b = 8 Å (0,01); c = 12,52 Å (0,016); β = 108,16° (0,05),

avec 4 molécules dans la maille.

Les intensités des 1975 réflexions ont été mesurées par balayage $\theta/2\,\theta$ à temps constant puis corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson, avant de servir sans correction d'absorption (coefficient linéaire $\mu = 0{,}217$) à une analyse tridimensionnelle de la fonction de Patterson qui révéla sans ambiguité la position du soufre. La méthode de l'atome lourd permit alors de trouver tous les autres atomes, sauf ceux d'hydrogène.

Les coordonnées de ces atomes, ainsi que le facteur de température B général (4,83 $Å^2$) affecté à chaque atome (tableau), ont été affinés par moindres carrés, en cinq cycles [programme de Busing et Lévy ([5]), version Sirius]. Le facteur d'accord R = 0,14 obtenu sans les plans nuls indique que l'ébauche de la molécule est effectivement atteinte.

Les figures 1, 2 et 3 témoignent que les deux cycles pentagonaux ne sont pas plans. Une étude de la planéité à ce stade [programme d'Ahmed NRC 22 ([6])], montre que les deux cycles font entre eux un angle de 117,4°. Dans le cycle thiophanique S, C (1), C (3), C (7), C (8), les quatre derniers

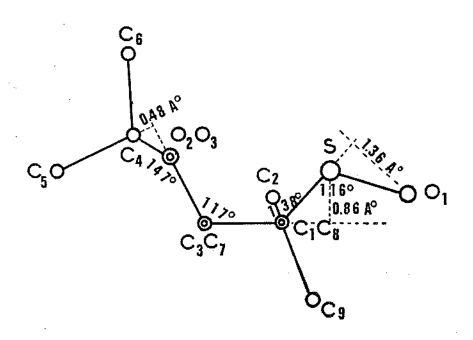


Fig. 3. — Molécule projetée parallèlement à la liaison C (3) C (7).

atomes sont à peu près dans le même plan (± 0,01), l'atome de soufre étant situé à 0,086 Å au-dessus de ce plan, du côté du cycle dioxolanne. L'angle des plans des atomes C (1), C (3), C (7), C (8) et C (1), S, C (8) est de 138,3°. L'atome O (1) se plaçant à 1,36 Å au-dessous du plan C (1), S, C (8), la liaison SO (1) au contraire s'écarte du cycle dioxolanne. Dans le cycle dioxolanne C (3), C (7), O (2), O (3), C (4), les quatre premiers atomes sont aussi à peu près dans un même plan (± 0,02 Å), mais le carbone C (4) est à 0,45 Å en dessous, du côté opposé au cycle thiophanique. En fait, le plan des atomes O (2), C (4), O (3), fait un angle de 147,3° avec le plan C (3), C (7), O (2), O (3). Les atomes O (1), S, C (4), C (5), C (6), sont encore sensiblement dans un même plan (± 0,02 Å), presque perpendiculaire (88°) aux deux cycles pentagonaux. Enfin les méthyles C (2) et C (9) se trouvent de part et d'autre du plan des atomes C (1), C (3), C (7), C (8).

Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiqués sur les figures 1 et 2, la précision moyenne à ce stade étant de 0,012 Å pour les distances et de 0,75° pour les angles. Les deux énantiomères sont présents dans la maille cristalline.

Tous ces résultats sont en bon accord avec les conclusions de la RMN, tant en ce qui concerne la configuration au soufre que la conformation de la molécule. Les structures de l'ensemble des sulfoxydes des diverses

TABLEAU

Atomes	x/a	$\sigma \times 10^3$	y/b	$\sigma \times 10^3$	z/c	$\sigma \times 10^3$	B
S..........	0,2078	0,2	0,0528	0,4	0,0562	0,2	4,46
C (1)........	0,332	1	0,172	1,4	0,154	1	4,79
C (2)........	0,461	1,3	0,091	1,9	0,158	1,2	7,15
C (3)........	0,316	0,9	0,351	1,4	0,113	0,9	4,33
C (4)........	0,296	1,1	0,468	1,5	0,063	1	5,16
C (5)........	0,311	1,3	0,658	1,7	—0,039	1,1	6
C (6)........	0,326	1,3	0,419	1,9	—0,168	1,2	7
C (7)........	0,175	1	0,384	1,5	0,045	1	5,06
C (8)........	0,100	0,9	0,226	1,4	0,049	0,9	4,44
C (9)........	0,048	1,1	0,222	1,7	0,149	1	5,8
O (1).......	0,176	0,7	—0,086	1,1	0,122	0,7	5,64
O (2).......	0,178	0,7	0,411	1	—0,066	0,6	5,19
O (3).......	0,378	0,6	0,377	0,9	0,031	0,6	4,46

séries se trouvent donc confirmées, car elles ont pu être reliées entre elles grâce à une excellente concordance de données de RMN et dans certains cas, par corrélation chimique [(2), (3)].

Une étude plus précise, après introduction des atomes d'hydrogène fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) (*a*) W. STRAUB, *Nature*, 1956, p. 649; (*b*) C. BONNEMERE, J. A. HAMILTON, L. K. STEINRAUF et J. KNAPPE, *Biochemistry*, 1965, 4, p. 240.

(2) R. LETT et A. MARQUET, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2855.

(3) R. LETT et A. MARQUET, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2851 et R. LETT, *Thèse*, Paris, 1973.

(4) R. LETT, S. BORY, B. MOREAU et A. MARQUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2299.

(5) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, C. F. Memo, 59-4-37, Oak Ridge, National Laboratory.

(6) F. R. AHMED, S. R. HALL, M. E. PIPPY et C. P. SAUNDERSON, National Research Council, Ottawa, Canada.

Laboratoire de Cristallochimie,
Tour 44,
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris*

et

Laboratoire
de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude cristallochimique des monofluorophosphates de sodium* Na_2PO_3F α *et* Na_2PO_3F β *et d'une nouvelle famille de composés de formule* NaM^IPO_3F (M^I = Li, K, Rb). Note (*) de MM. **Jean Durand, William Granier** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux formes allotropiques Na_2PO_3F α et β sont isolées; leurs caractéristiques cristallographiques sont présentées. A partir de Na_2PO_3F, selon la dimension de l'alcalin, deux types de sels doubles sont isolés : ceux de structure glasérite — $NaK_3(PO_3F)_2$ et $NaRb_3(PO_3F)_2$ — et $NaNH_4P_3F.H_2O$ de structure orthorhombique.

Dans une Note précédente [1] nous avons fait le point des résultats concernant les sels doubles de la famille LiM^IPO_3F, M^I étant un alcalin ou $N_2H_5^+$. Poursuivant l'étude systématique des composés $M^IM'^IPO_3F$, nous présentons ici les conclusions relatives à la série NaM^IPO_3F. Dans un premier paragraphe nous discuterons des résultats concernant les sels simples anhydres Na_2PO_3F α et Na_2PO_3F β.

De nombreux auteurs ont précisé la préparation du monofluorophosphate simple de sodium Na_2PO_3F [(2), (3)]. Aucune détermination cristallographique n'est connue; seuls Neels et Grunze [3] en ont donné le diagramme Debye-Scherrer; ces auteurs ne parlent que d'une seule forme cristalline anhydre.

Or, par cristallisation vers 0°C d'une solution préparée selon la méthode de Lange [2], on obtient des monocristaux transparents en forme de losanges. Portés au-dessus de 10°C ils perdent facilement leur eau d'hydratation. Une étude de perte de masse nous montre qu'il s'agit du décahydrate Na_2PO_3F, 10 H_2O. Par déshydratation on a la réaction :

$$Na_2PO_3F, 10\,H_2O \xrightarrow{10°C} Na_2PO_3F\,\alpha + 10\,H_2O.$$

La similitude des pics de diffraction X (intensité et position en angle de Bragg) pour Na_2PO_3F α et Na_2SO_4 III (seule forme obtenue à haute température et stable à l'ambiante) nous a conduit à conclure à l'isotypie entre ces deux composés. En effet le diagramme Debye-Scherrer du sel anhydre Na_2PO_3F α s'indexe parfaitement dans le groupe d'espace C *m c m* du système orthorhombique (tableau I). Il nous a été impossible d'obtenir un monocristal de Na_2PO_3F α qui nous aurait permis d'affirmer sans ambiguïté que ce sel anhydre appartient bien au groupe d'espace C *m c m*.

Si la cristallisation de la solution est effectuée entre 20 et 40°C on obtient directement des monocristaux de monofluorophosphate de sodium anhydre, mais de structure différente de la forme C *m c m* présentée ci-dessus; nous l'appelons Na_2PO_3F β. Une étude sur monocristal nous a permis de déterminer son groupe d'espace et ses paramètres (tableau I).

TABLEAU I

	Na_2PO_3F α	Na_2PO_3F β
Système	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	C m c m	P $2_12_12_1$
$a \pm 0,005$ Å	5,750	5,416
$b \pm 0,005$ Å	9,280	6,929
$c \pm 0,005$ Å	6,854	19,079
$V \pm 0,5$ Å^3	365,7	716,1
Z	4	8
$\rho_x \pm 0,009$ g/cm^3	2,616	2,676
$\rho_{obs} \pm 0,006$ g/cm^3	–	2,674

A partir de solutions contenant des quantités équimoléculaires de monofluorophosphate de sodium et d'un autre monofluorophosphate alcalin $M^I_2PO_3F$ nous avons pu synthétiser puis déterminer les constantes cristallographiques des composés de formule NaM^IPO_3F pour lesquels M^I = Li, K, Rb et NH_4.

Les résultats concernant $NaLiPO_3F$, 3 H_2O et $NaLiPO_3F$ ont été signalés dans une Note précédente [1].

Si M^I = K ou Rb, les cristaux obtenus correspondent à la formule $Na_xK_{4-x}(PO_3F)_2$ et $Na_xRb_{4-x}(PO_3F)_2$ avec $1 < x < 2$. De structure glasérite (composé de formule $Ca_{0,5}Ba_{1,5}SiO_4$), ils appartiennent au système hexagonal, groupe d'espace P $\bar{3}$ m 1 (tableau II). Pour des concentrations différentes, suivant que l'on se place en excès de Na_2PO_3F ou de K_2PO_3F (ou Rb_2PO_3F), par rapport à la phase hexagonale, on obtient le mélange glasérite plus Na_2PO_3F ou bien glasérite plus K_2PO_3F (ou Rb_2PO_3F). De plus la position des pics de diffraction est indépendante de la composition de la glasérite de potassium ou de rubidium.

Le résultat présenté par G. A. Buchalowa et I. W. Mardirosowa [4] est donc totalement erroné : ces auteurs considéraient $NaKPO_3F$ comme une solution solide de Na_2PO_3F dans K_2PO_3F α, forme haute température de K_2SO_4.

TABLEAU II

	$NaK_3(PO_3F)_2$	$NaRb_3(PO_3F)_2$	$NaNH_4PO_3F$, H_2O
Système	Hexagonal	Hexagonal	Orthorhombique
Groupe d'espace	P $\bar{3}$ m 1	P $\bar{3}$ m 1	P m m n
$a \pm 0,005$ Å	5,761	5,909	4,946
$b \pm 0,005$ Å	–	–	6,051
$c \pm 0,005$ Å	7,374	7,661	9,010
$V \pm 0,5$ Å^3	211,9	231,7	269,6
Z	1	1	2
$\rho_x \pm 0,009$ g/cm^3	2,633	3,409	1,934
$\rho_{obs} \pm 0,006$ g/cm^3	2,596	–	1,935

Lorsque M^I est l'ammonium nous n'avons plus de composé de structure de type glasérite mais un sel double de formule $NaNH_4PO_3F$, H_2O. Une

étude sur monocristal nous a permis de préciser le groupe d'espace et les constantes de maille (tableau II). Le sel anhydre correspondant n'a pu être isolé; vers 56°C on a la réaction

$$2\,NaNH_4PO_3F, H_2O \rightarrow Na_2PO_3F + (NH_4)_2\,PO_3F + 2\,H_2O\uparrow.$$

Dans tous les cas l'utilisation d'un programme d'affinement à partir des données des diagrammes Debye-Scherrer enregistrés avec une précision de 1/100 de degré θ de Bragg nous a permis de donner les constantes de maille avec une bonne précision.

Tout comme pour les sulfates, la structure glasérite ne se rencontre que si M = K ou Rb mais non pour $M = NH_4$. Par contre, dans le cas des fluorobéryllates, la structure glasérite $Na_xM_{4-x}(BeF_4)_2$ a été observée avec M = K et Rb mais aussi avec NH_4 ([5]).

Les structures de $Na_xK_{4-x}(PO_3F)_2$ pour $x = 1$ et de Na_2PO_3F β sont en cours de réalisation et permettront de préciser les dimensions exactes du tétraèdre $PO_3F^=$ en l'absence de toute liaison hydrogène.

(*) Séance du 4 juin 1973.

([1]) J. Durand, W. Granier, L. Cot et C. Avinens, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 13.

([2]) W. Lange, *Chem. Ber.*, B 62, 1929, p. 786 et 790.

([3]) J. Neels et H. Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 360, 1968, p. 284.

([4]) G. A. Buchalowa et I. W. Mardirosowa, *Z. Neorg. Chim.* (*J. anorg. Chem. USSR*), 11, 1966, p. 920.

([5]) L. Pontonnier, L. Caillet et S. Aleonard, *Mat. Res. Bull.*, 7, n° 8, 1972, p. 799.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. n° 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des propriétés cristallographiques et diélectriques des phases* $KNb^{IV}_{x}Nb^{V}_{1-x}O_{3-x}F_{x}$. Note (*) de MM. **Gilbert Malabry**, **Jean Ravez**, [1] **Jean-Louis Fourquet**, et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

La substitution du fluor à l'oxygène dans le composé $KNbO_3$ a permis la mise en évidence d'une solution solide continue de composition intermédiaire entre $KNbO_3$ et $KNbO_2F$. La symétrie et les paramètres des diverses phases ont été déterminés à 20°C. Une étude diélectrique effectuée pour un faible taux de substitution a montré que les phases correspondantes sont ferroélectriques et que la température de Curie décroît lorsque la quantité de fluor augmente.

Plusieurs modifications chimiques du niobate de potassium ont déjà été étudiées ainsi que leur influence sur les propriétés de ce dernier; nous citerons l'étude des systèmes $KNbO_3$-$KTaO_3$ [2], $KNbO_3$-$NaNbO_3$ [2] et $KNbO_3$-$KMgF_3$ [3].

L'existence de la perovskite oxyfluorée $KNbO_2F$ [4] signalée par Rüdorff, dans laquelle le niobium est au degré d'oxydation 4 et dont nous avons confirmé la symétrie cubique $P\,m\,3\,m$ sur des monocristaux obtenus au laboratoire, nous a conduits à examiner le système $KNbO_{3-x}F_{x}$ dans lequel la substitution de l'oxygène par le fluor est compensée par la réduction progressive du niobium qui se trouve ainsi présent sous deux degrés d'oxydation, probablement 4 et 5.

Les différentes compositions sont obtenues suivant la réaction

$$(1-x)\,KNbO_3 + x\,NbO_2 + x\,KF \rightarrow KNbO_{3-x}F_{x}.$$

Les mélanges sont effectués en boîte sèche, dégazés dans une étuve sous vide secondaire vers 150°C puis scellés sous argon dans des tubes en or. Après chauffage à 800°C pendant 12 h, les tubes sont refroidis lentement jusqu'à la température ambiante ($100°C.h^{-1}$). Toutes ces précautions se sont révélées nécessaires pour éviter le départ du fluor par pyrohydrolyse ainsi que l'oxydation du niobium IV. Les produits obtenus présentent une coloration bleue d'autant plus intense que la teneur en niobium IV est plus grande.

L'examen radiocristallographique a été conduit sur un goniomètre à compteur muni d'un monochromateur isolant la radiation CuK_{α_1}, les paramètres étant déterminés à l'aide du tungstène comme étalon interne. A la température ambiante, il apparaît une phase unique cubique, pour $x \geq 0{,}09$ et orthorhombique pour $x < 0{,}09$.

Le paramètre de maille dans le domaine cubique ne varie pratiquement pas avec le taux de fluor — $a = 4{,}012 \pm 0{,}002$ Å —; ceci est bien interprété par l'étroite proximité du paramètre de $KNbO_2F$ et de celui de

la variété cubique de $KNbO_3$ — observée pour des températures supérieures à 435°C ($a = 4{,}024 \pm 0{,}001$ Å) — et par le fait que l'accroissement théorique du paramètre dû à la substitution niobium IV-niobium V est compensée corrélativement par une diminution due à la substitution fluor-oxygène [$r_{Nb^{4+}} = 0{,}69$; $r_{Nb^{5+}} = 0{,}64$; $r_{O^{2-}} = 1{,}40$; $r_{F^-} = 1{,}33$ dans l'échelle de R. D. Shannon et C. T. Prewitt ([5])].

Pour $x < 0{,}09$, la solution solide est isotype de la variété orthorhombique de $KNbO_3$, stable de — 12°C jusqu'à 225°C. La figure 1 montre les variations des paramètres a, b, c en fonction de la composition.

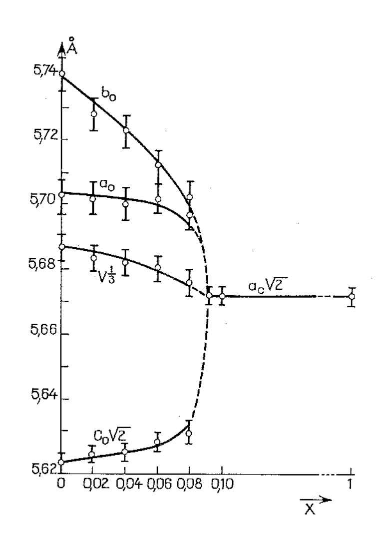


Fig. 1. — Évolution des paramètres de la solution solide $KNbO_{3-x}F_x$ en fonction de la composition.

Nous n'avons pu observer un domaine de phase quadratique ($a_q \neq a_{orth} \neq b_{orth}$, $c_q \neq c_{orth}$) isotype de la variété correspondante du niobate de potassium qui est stable entre 225 et 435°C; si cette variété existe, elle doit présenter un domaine très restreint en fonction de la composition ($x \simeq 0{,}09$).

La figure 1 montre également la variation du paramètre moyen ($V^{1/3}$) qui décroît régulièrement dans le domaine orthorhombique lorsque x augmente, le passage du domaine orthorhombique au domaine cubique se faisant sans discontinuité de volume. Cette évolution des paramètres avec la composition à température ambiante est à rapprocher de la variation des paramètres de $BaTiO_3$ avec la température ([6]); nous constatons dans les deux cas que la variation des paramètres cristallins est très rapide lors du changement de symétrie accompagnant le passage de la forme ferroélectrique à la forme paraélectrique.

Étude diélectrique. — L'étude diélectrique a été réalisée pour les compositions telles que $0 \leq x \leq 0{,}14$. Les échantillons sont des pastilles de 13 mm de diamètre et d'épaisseur voisine de 1 mm, préalablement comprimées sous 10 t.cm^{-2}; elles sont dégazées sous vide secondaire à 150°C et scellées sous argon dans des tubes en or; les échantillons sont alors frittés pendant 8 h à 850°C. Les électrodes sont réalisées sur les faces circulaires en déposant une fine couche d'argent par l'intermédiaire d'une laque. Les mesures sont effectuées sous hélium de 90 à 700 K, par la méthode du pont de Schering à l'aide du pont automatique de capacité « Général Radio 1680 ».

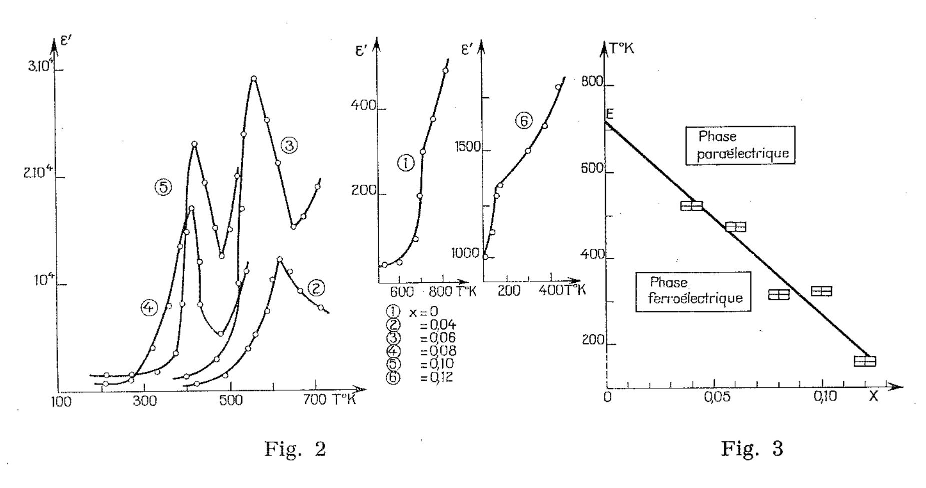


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation de ε' en fonction de la température à la fréquence de 1 kHz.

Fig. 3. — Variation de la température de Curie en fonction de la composition.

La figure 2 donne les variations de ε' en fonction de la température à la fréquence de 1 kHz. Dans le cas de $KNbO_3$, nous observons uniquement un changement de pente à la température de Curie, en raison de la mauvaise qualité du frittage.

Lorsque $0{,}04 \leq x \leq 0{,}10$, nous observons des maximums de ε' en fonction de la température. Pour $x = 0{,}12$, il apparaît comme pour $KNbO_3$ seulement un changement de pente : l'absence de maximum peut s'expliquer par le fait que la forte augmentation de la conductance avec la température s'accompagne d'une forte augmentation de la capacité, donc de ε', ce qui masque l'effet de la transition cristallographique. La variation de ε', pour $x = 0{,}14$ ne présente aucun accident en fonction de la température dans nos conditions expérimentales. Dans tous les cas, la présence de niobium IV entraîne une augmentation de la conductance se traduisant par une élévation de ε' avec la température dans le domaine paraélectrique.

Nous remarquons qu'un faible taux de substitution en fluor amène une croissance des valeurs de ε'; un résultat analogue avait déjà été observé lors d'un précédent travail ([7]). La plus forte valeur de ε'_{max} se situe pour la composition $x = 0,06$ ($\varepsilon'_{max} \simeq 29\,000$).

Dans tous les cas, des maximums de ε' correspondent à des maximums de conductance. Afin de nous assurer que le premier effet n'est pas une conséquence du second, nous avons réalisé des mesures à l'aide du montage mis au point par I. H. Ismailzade et I. V. Nesterenko, qui permet de déterminer des capacités en ne tenant aucun compte des pertes diélectriques ([8]). Nous retrouvons les maximums de ε' obtenus à 1 kHz par les méthodes du pont de Schering.

Une étude en fonction de la fréquence montre que les maximums observés à 1 kHz subsistent à 400 Hz (méthode du pont de Schering) et à 15 et 100 kHz (méthode de Ismailzade), ce qui exclut des phénomènes de relaxation dipolaire et nous permet de penser que les températures de transition correspondent bien à des températures de Curie séparant des domaines ferroélectrique et paraélectrique.

La figure 3 montre que T_c décroît avec x, c'est-à-dire avec l'augmentation de la teneur en fluor, résultat qui recoupe bien nos précédents travaux ([7]) ainsi que ceux de I. N. Belyaev et coll. ([2]) sur le système $(1 - x)\,KNbO_3\text{-}x\,KMgF_3$ dans lequel T_c décroît linéairement avec le taux du fluor jusqu'à atteindre la température ambiante pour $x = 0,2$. Les études radiocristallographiques et diélectriques sont donc en bon accord.

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) Les mesures diélectriques ont été effectuées et interprétées par M. Jean Ravez du Laboratoire de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I.

(2) T. Y. Tien, E. C. Subbarao et H. Hrizo, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 572.
(3) I. N. Belyaev, S. A. Shilov, Y. I. Gol'tsov et A. V. Turik, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Fiz., 33, n° 7, 1969, p. 1144.
(4) W. Rudorff et D. Krug, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 329, 1954, p. 211.
(5) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 25, 1969, p. 925.
(6) H. F. Kay et P. Vousden, *Phil. Mag.*, 40, 1948, p. 229.
(7) J. Ravez, D. Tourneur et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 473.
(8) I. H. Ismailzade et V. I. Nesterenko, *Soviet Phys. Cryst.*, 12, n° 4, 1968, p. 625.

Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Faculté des Sciences du Mans,
Centre Universitaire,
route de Laval,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les composés oxygénés ternaires du cobalt* + III *et des terres rares*. Note (*) de MM. **Gérard Demazeau**, **Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Georges Champetier.

Une série de composés oxygénés $TCoO_3$, où T est une terre rare (T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) a été préparée sous haute pression d'oxygène. A l'exception de $LaCoO_3$ qui est rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$, D_{3d}^6, ils sont orthorhombiques de type $GdFeO_3$, la distorsion de la maille s'accentuant avec la diminution de la taille de T^{3+}. L'étude magnétique entreprise pour $YCoO_3$ et $LuCoO_3$ permet de mettre en évidence une transition électronique progressive de l'état de spin faible à celui de spin fort pour le cobalt + III.

La formation des phases TMO_3 où T^{3+} est un ion terre rare et M^{3+} un ion de transition trivalent (M = Co, Ni, Cu) dépend d'une part de la stabilité du degré d'oxydation + III de l'élément M au sein du réseau oxygéné et d'autre part de la stabilité de ce réseau lui-même.

La diminution de stabilité du degré d'oxydation + III avec le numéro atomique croissant des derniers éléments 3 *d* est liée à l'accroissement de leurs potentiels d'ionisation. Elle explique l'obtention sous faible pression d'oxygène de nombreux composés oxygénés du cobalt + III et la rareté de ceux du nickel + III et surtout du cuivre + III [(1), (2)].

Mais parmi les phases $TCoO_3$ seules étaient connues celles pour lesquelles T = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, elles avaient été préparées à pression ordinaire [(3) à (7)]. Compte tenu de l'intérêt de certaines de ces phases sur le plan des applications, nous avons pensé qu'une préparation sous haute pression permettrait d'en obtenir la totalité et de les comparer.

L'appareillage utilisé était une enceinte annulaire de type « belt ». Les constituants de la réaction : T_2O_3, Co_3O_4 et $KClO_3$, pris dans les proportions molaires 1, 2/3, 3/2 et placés dans une capsule de platine, étaient soumis pendant 15 mn à une température de 930°C et une pression de 60 kb. La réaction était suivie d'une trempe et d'un traitement à l'eau destiné à éliminer KCl formé. Dans le cas du praséodyme et du terbium les oxydes utilisés étaient Pr_6O_{11} et Tb_4O_7. Le résidu obtenu était recuit sous pression d'oxygène de 4 kb à 600°C pendant 48 h.

La dégradation thermique sous vide des échantillons obtenus, qui sont de couleur brune, montre qu'ils répondent bien à la formule $TCoO_3$.

La stabilité thermique décroît lorsque la taille de la terre rare diminue, propriété qui, comme nous le verrons plus loin, est liée à la distorsion croissante du réseau.

Toutes les phases ont une structure de type perovskite déformée. $LaCoO_3$ est de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$, D_{3d}^6), ses paramètres sont $a = 5{,}379 \pm 0{,}002$ Å et $\alpha = 60°49' \pm 0°01'$ [(8), (9)]. Le spectre de $PrCoO_3$ a été indexé dans le système orthorhombique de

$GdFeO_3$ ([10]) avec les paramètres $a = 5{,}340 \pm 0{,}005$ Å, $b = 5{,}368 \pm 0{,}005$ Å, $c = 7{,}59 \pm 0{,}01$ Å, bien que certains auteurs antérieurs l'aient annoncé comme rhomboédrique ([5]). L'anomalie de paramètres observée par rapport aux phases suivantes semble due à un équilibre

$$\mathrm{Pr}(+\,\mathrm{III}) + \mathrm{Co}(+\,\mathrm{III}) \rightleftharpoons \mathrm{Pr}(+\,\mathrm{IV}) + \mathrm{Co}(+\,\mathrm{II}).$$

$NdCoO_3$, orthorhombique pseudo-quadratique, est de type $GdFeO_3$, comme d'ailleurs la totalité des autres phases $TCoO_3$. Leurs paramètres sont donnés au tableau ci-dessous :

TABLEAU

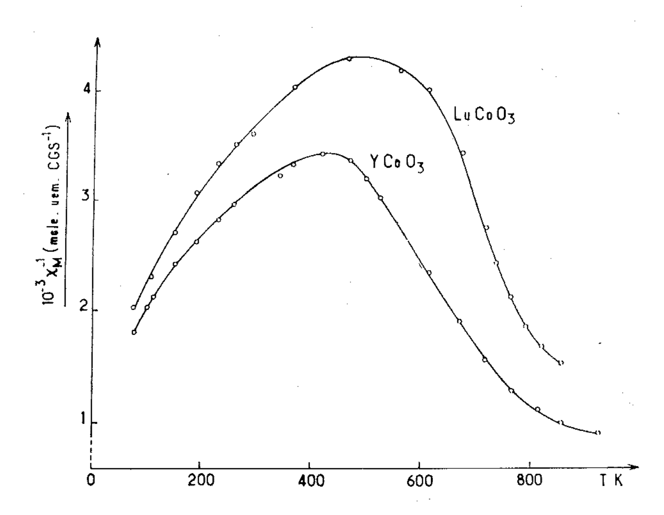
$TCoO_3$	a (Å) $\pm 0{,}002$ Å	b (Å) $\pm 0{,}002$ Å	c (Å) $\pm 0{,}003$ Å	V (Å)^3 0,2 Å^3
$NdCoO_3$..........	5,345	5,345	7,560	216,0
$SmCoO_3$..........	5,294	5,352	7,504	212,6
$EuCoO_3$..........	5,261	5,369	7,488	211,5
$GdCoO_3$..........	5,228	5,387	7,465	210,2
$TbCoO_3$..........	5,209	5,402	7,425	208,9
$DyCoO_3$..........	5,180	5,417	7,407	207,8
$HoCoO_3$..........	5,147	5,417	7,375	205,6
$YCoO_3$...........	5,137	5,418	7,366	205,0
$ErCoO_3$..........	5,122	5,421	7,357	204,3
$TmCoO_3$..........	5,104	5,417	7,325	202,5
$YbCoO_3$..........	5,086	5,419	7,310	201,5
$LuCoO_3$..........	5,065	5,418	7,290	200,0

Le calcul des distances moyennes Co—O à l'aide de la formule de P. Poix ([11]) conduit à $1{,}91_5$ Å dans le cas de $LaCoO_3$ et à une valeur comprise entre 1,89 et 1,90 Å pour les autres phases $TCoO_3$. Si, conformément à la classification de R. D. Shannon et C. T. Prewitt ([12]), on attribue à l'ion oxygène un rayon de 1,40 Å, il en résulte pour le cobalt + III un rayon ionique de $0{,}51_5$ Å pour $LaCoO_3$ et légèrement inférieur ($0{,}49 < r < 0{,}50$ Å) pour les phases suivantes. Ces valeurs montrent que le cobalt + III comporte une structure électronique à spin faible, puisque le rayon de l'ion cobalt + III à spin fort est de 0,61 Å ([12]). Le léger écart observé pour $LaCoO_3$ s'explique d'ailleurs par la présence à température ambiante de quelques ions cobalt + III à spin fort [([13]), ([14])].

Afin de préciser la nature de la transition spin faible $\rightleftharpoons$ spin fort, notée ici $Co^{III} \rightleftharpoons Co^{3+}$, nous avons étudié le comportement magnétique des phases $YCoO_3$ et $LuCoO_3$ dans lesquelles T^{3+} est diamagnétique. Les mesures effectuées de 77 à 900 K par la méthode de Faraday indiquent une brusque augmentation de la susceptibilité magnétique dès 440 ± 20 K pour $YCoO_3$ et 540 ± 20 K pour $LuCoO_3$ (*fig.*).

Cet accroissement de susceptibilité avec la température résulte du passage d'ions cobalt de l'état de spin faible $t_{2g}^6\, e_g^0$ ($n = 0$) à celui de spin fort

$t_{2g}^4\, e_g^2$ ($n = 4$), n étant le nombre d'électrons célibataires par atome de cobalt. La transition $Co^{III} \rightleftharpoons Co^{3+}$ est progressive. Elle se réalise d'autant plus difficilement que l'énergie de champ cristallin Δ_{crist} dépasse davantage l'énergie d'échange intra-atomique Δ_{ex}. Conformément à la théorie de



J. B. Goodenough [15], Δ_{crist} augmente lorsque le rayon de l'ion T^{3+} décroît en raison de l'affaiblissement de la liaison π (Co—O) qui résulte du renforcement de la liaison σ (T—O) avec laquelle elle est en concurrence. L'affaiblissement de la liaison σ (Co—O) avec la distorsion accrue du réseau ne suffit pas pour contrecarrer cet effet. Il en résulte une température de transition croissante du lanthane au lutétium. Nos résultats sont en harmonie avec ceux obtenus antérieurement pour $LaCoO_3$ et $GdCoO_3$ [[13], [16]]. A l'argument précédent il faut d'ailleurs en ajouter un autre de caractère géométrique : la stabilité des réseaux de type $GdFeO_3$ diminue à distorsion croissante. La transition $Co^{III} \rightarrow Co^{3+}$ est donc énergétiquement défavorable, elle l'est d'autant plus que la terre rare est plus petite. Ce problème est discuté d'une manière détaillée dans un Mémoire paru par ailleurs [17].

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 582.

(2) G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 913.

(3) F. Askham, I. Fankuchen et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3799.

(4) A. Wold et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1029.

(5) A. Ruggiero et R. Ferro, *Atti. Acad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, 17, 1954, p. 254.

(6) K. Aso et S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 778.

([7]) A. KAPPATSCH, S. QUEZEL-AMBRUNAZ et J. SIVARDIÈRE, *J. Phys.*, 31, 1970, p. 369.
([8]) W. C. KOEHLER et E. O. WOLLAN, *J. Phys. Solids*, 2, 1957, p. 100.
([9]) N. MENYUK D., DWIGHT P. et M. RACCAH, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 549.
([10]) F. BERTAUT et F. FORRAT, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129.
([11]) P. POIX, *Relations entre les distances anion-cation et les paramètres cristallins* (Séminaire de Chimie de l'état solide, VI, 1966-1967), Éd. J. P. Suchet (C. D. U. et S. E. D. E. S., Paris).
([12]) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
([13]) P. M. RACCAH et J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.*, 155, 1967, p. 932.
([14]) G. H. JONKER, *Philips Res. Rep.*, 24 (1), 1969, p. 1.
([15]) J. B. GOODENOUGH, *Les oxydes des métaux de transition*, traduction A. CASALOT, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
([16]) A. CASALOT, P. DOUGIER et P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1971, p. 407.
([17]) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* (à paraître).

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse en série hétérocyclique : voie d'accès commode à certains analogues séléniés du benzo-[a] anthracène et de dibenzanthracènes.* Note (*) de Mme F. Girardin, MM. L. Christiaens et Pierre Faller, présentée par M. Georges Champetier.

La formylation selon Rieche de benzo-[b] séléniényl-2 aryl-méthanes conduit généralement directement aux produits de cyclodéshydratation correspondants. Cette réaction constitue ainsi une voie d'accès rapide et efficace à divers analogues séléniés d'hydrocarbures polycycliques aromatiques.

En vue de comparer d'éventuelles propriétés physiologiques, en particulier cancérigènes, d'hydrocarbures polycycliques aromatiques et de certains de leurs analogues hétérocycliques tels ceux préparés en série sulfurée [(1), (2), (3)], nous avons entrepris la synthèse de quelques dérivés séléniés à quatre ou cinq noyaux aromatiques condensés. Nous avions envisagé la cyclodéshydratation selon Elbs d'aroyl-2 (ou -3) méthyl (ou éthyl)-3 (ou -2) benzo-[b] sélénophènes (4), mais cette méthode, actuellement encore en cours d'étude, ne semble aucunement satisfaisante du point de vue préparatif : le noyau sélénophénique ne supporte que très médiocrement les conditions rigoureuses de pyrolyse (350-400°C).

En nous inspirant des cyclodéshydratations acidocatalysées de β-arylidène-α tétralones (5) et d'*o*-benzyl-acéto-(ou benzo) phénones en dérivés anthracéniques (6), nous avons réalisé une réaction analogue sur les [formyl-3 benzo-[b] séléniényl]-2 aryl-méthanes (II), ces derniers étant préparés par formylation directe des benzo-[b] séléniényl-2 aryl-méthanes (I) correspondants selon la méthode de Rieche (7) (schéma 1).

Dans les conditions expérimentales utilisées [addition progressive de dichloroformiate de butyle (0,2 moles) au mélange du diaryl-méthane (I *a* à I *f*) (0,1 mole) et du chlorure stannique (0,4 moles) dans le chlorure de méthylène à température ambiante], on observe que les réactions de formylation, de cyclisation et de déshydratation se font généralement en une seule étape sans isolement intermédiaire des aldéhydes (II) et des alcools (III). Des traces d'aldéhyde (II) présentes dans le produit réactionnel sont facilement éliminées par trituration dans l'éther. Seul le benzyl-2 benzo-[b] sélénophène (I *a*) fait exception : la réaction de Rieche permet dans ce cas d'isoler l'aldéhyde (II *a*) qui est ensuite cyclisée en (IV *a*) par chauffage avec l'acide polyphosphorique.

Le site de formylation dans les composés (I *e*) et (I *f*) n'est pas déterminé *a priori*, la réactivité des sommets α du noyau naphtalénique pouvant concurrencer celle de la position -3 du noyau sélénophénique. L'obtention de (IV *f*) à partir de (I *f*) peut ainsi résulter aussi bien d'une formylation

en -3 qu'en -1'. Cependant la formation de (IV *e*) à partir de (I *e*) laisse raisonnablement envisager la formylation préférentielle de l'hétérocycle puisque, dans le cas contraire, seul le dérivé formylé en —2' (position β

Schéma 1

(*) Dichloroformiate de butyle, préparé selon (7).

Schéma 2

Aldéhydes utilisés : benzaldéhyde, *o*-tolylaldéhyde, *p*-tolylaldéhyde, diméthyl-2.4 benzaldéhyde, α- et β-naphtaldéhyde.

fort peu réactive) pourrait donner lieu à une cyclisation de ce type. Nous espérons confirmer ce point par l'isolement et l'étude des aldéhydes intermédiaires.

Les aryl-benzo-[*b*] séléniényl-2 méthanes (I) (schéma 2) sont préparés selon des techniques déjà utilisées soit en série sulfurée (8), soit en série séléniée (9), modifiées éventuellement en ce qui concerne le choix des

solvants. La condensation des aldéhydes appropriées avec l'acétoxy-3 benzo-[b] sélénophène (V) *via* le dérivé oxo (VI) [9] en milieu dioxanne-HCl conduit aux sélénoaurones (VII) (rendement généralement quantitatif).

Ces dernières sont ensuite réduites soit par $NaBH_4$ dans l'éthanol [8], avec déshydratation consécutive par chauffage en milieu dioxanne-HCl, en composé (I) (Rdt 65-100 %), soit par chauffage avec l'acide hypophosphoreux [10] (rendements plus faibles et plus aléatoires).

La pureté des produits préparés est vérifiée par analyse chromatographique et élémentaire, et leur structure confirmée par étude spectrographique (résultats à paraître ultérieurement).

Description des composés obtenus. — Aryl-benzo-[b] séléniényl-2 méthanes : paillettes incolores par cristallisation dans l'éthanol :

Tableau

		F (°C)	Rdt %
(I *a*)	$C_{15}H_{12}Se$	97,5	88
(I *b*)	$C_{16}H_{14}Se$	73	93
(I *c*)	$C_{16}H_{14}Se$	96,5	95
(I *d*)	$C_{17}H_{16}Se$	76,5	65
(I *e*)	$C_{19}H_{14}Se$	116,5	98
(I *f*)	$C_{19}H_{14}Se$	155	96

Formyl-3 benzyl-2 benzo-[b] sélénophène (II *a*) : $C_{16}H_{12}OSe$, paillettes jaune pâle (benzène-hexane), F 115°.

Benzo-[b] naphto-[2.3-*d*] sélénophènes (IV) :

(IV *a*) $C_{16}H_{10}Se$, paillettes incolores (toluène), F 145° (Rdt 78 %) [le composé F 196° préparé par Buu-Hoi et N. G. Hoang [12] et auquel ces auteurs attribuent cette même structure en raison de la formation de β-phényl-naphtalène par traitement avec le nickel de Raney, serait probablement le benzo-[b] naphta-[2.1-*d*] sélénophène, résultant de la succinoylation partielle du dibenzosélénophène en position -4].

(IV *b*) $C_{17}H_{12}Se$, paillettes incolores (toluène), F 182° (Rdt 73 %).

(IV *c*) $C_{17}H_{12}Se$, paillettes incolores (toluène), F 173° (Rdt 75 %).

(IV *d*) $C_{18}H_{14}Se$, paillettes jaune pâle (toluène), F 162° (Rdt 79 %).

Benzo-[b] phénanthro-[3.2-*d*] et [2.3-*d*] sélénophènes :

(IV *e*) $C_{20}H_{12}Se$, paillettes incolores (toluène), F 259° (Rdt 89 %).

(IV *f*) $C_{20}H_{12}Se$, paillettes incolores (toluène), F 197° (Rdt 69 %).

Benzylidène-2 dihydro-2.3 benzo-[b] sélénophènone-3 ou « sélénoaurones » :

(VII *a*) $C_{15}H_{10}OSe$, paillettes jaune d'or (éthanol), F 122° [F 117,5° [9], F 118-119°] [11] (Rdt 97 %).

(VII *b*) $C_{16}H_{12}OSe$, paillettes jaune foncé (éthanol), F 105° [F 100° ([9])] (Rdt 93 %).

(VII *c*) $C_{16}H_{14}OSe$, paillettes jaune foncé (éthanol), F 127° (Rdt 96 %).

(VII *d*) $C_{17}H_{14}OSe$, paillettes jaune foncé (éthanol), F 127° (Rdt 96 %).

Naphthylidène-2 dihydro-2.3 benzo-[*b*] sélénophénone-3 :

(VII *e*) $C_{19}H_{12}OSe$, paillettes jaune-orange (éthanol), F 144° [F 143° ([9])] (Rdt 98 %).

(VII *f*) $C_{19}H_{12}OSe$, paillettes jaune d'or (éthanol), F 190,5° (Rdt 54 %).

(*) Séance du 4 juin 1973.

([1]) B. D. Tilak, *Tétrahédron*, 9, 1960, p. 760.
([2]) P. Faller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3618 et 3667.
([3]) E. Campaigne, J. Ashby et S. W. Osborn, *J. Het. Chem.*, 1969, p. 885.
([4]) F. Mantovani, L. Christiaens et P. Faller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1595.
([5]) W. S. Rapson et R. G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 636.
([6]) C. K. Bradsher et E. S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 854-857.
([7]) A. Rieche et H. Gross, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 83; A. Rieche, H. Gross et E. Hoft, *Ibid.*, 93, 1960, p. 88.
([8]) N. Kucharczyk et V. Horak, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33, 1968, p. 92-99.
([9]) P. Cagniant, G. Kirsch et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 711; G. Kirsch et P. Cagniant, *Ibid.*, 275, série C, 1972, p. 1029.
([10]) Tran Quang Minh, L. Christiaens et M. Renson, *Symposium on Organic Sulfur Chemistry*, juin 1972.
([11]) J. Gosselck et E. Wolters, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1237.
([12]) Ng. Buu-Hoi et Ng. Hoan, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3745.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Île du Saulcy,
57000 *Metz.*
et
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
1 B, *quai Roosevelt,*
Liège,
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de la réaction du bromo-5 indole avec le dimédon.* Note (*) de MM. Emmanuel Gonzalez et Raymond Sarlin, transmise par M. Max Mousseron.

La formation de la benzazépine résultant de l'action du dimédon sur le bromo-5 indole dans le méthanol chlorhydrique se déroule en plusieurs étapes; dimérisation et trimérisation du bromo-5 indole, condensation du trimère et du dimédon, cyclisation de la β-énaminocétone obtenue.

Dans la Note précédente ([1]) nous avons montré que le bromo-5 triindole **C** est l'un des intermédiaires dans le mécanisme de formation de la benzazepine **E** lors de la réaction du bromo-5 indole avec le dimédon dans le méthanol chlorhydrique.

Dans la présente Note nous présentons l'étude détaillée des réactions II et III mettant en évidence l'existence et le rôle de deux autres intermédiaires.

Étude de la réaction II : polymérisation du bromo-5 indole dans le mélange $CH_3OH-HCl$. — Ainsi que l'ont montré Schmitz-Dumont et Nicolajannis ([2]) à propos de l'indole le mécanisme de trimérisation implique la formation préalable du dimère. Néanmoins l'obtention du dimère ou du trimère ou des deux à la fois dépend des conditions expérimentales; en règle générale le premier est formé dans les solvants aprotiques, le deuxième dans les solvants protiques.

Dans le cas du bromo-5 indole nous avons isolé par chromatographie le bromo-5 diindole à côté du bromo-5 triindole et montré par étude de la dissociation de chacun de ces deux polymères que les trois espèces monomère, dimère, trimère coexistent en équilibre dans le méthanol chlorhydrique.

Le bromo-5 diindole obtenu par ailleurs avec un meilleur rendement dans le chloroforme présente un point de fusion à 125-126° (alcool).

Analyse : $C_{16}H_{12}Br_2N_2$, M = 392,09 g; calculé %, C 48,99; H 3,08; N 7,17; trouvé %, C 49,20; H 3,17; N 7,32.

Spectre infrarouge : ν_{NH} (nujol) = 3 140 et 3 320 cm^{-1}.

Spectre de RMN ($\delta \times 10^{-6}$, $CDCl_3$) : $\delta_{H_A} = 3,04$, $\delta_{H_B} = 3,42$, $\delta_{H_X} = 5,16$ ($J_{AB} = 16$ c/s; $J_{AX} = J_{BX} = 8$ c/s), $\delta_{NH(1)} = 3,78$, $\delta_{NH(2)} = 8,05$.

L'action de l'anhydride acétique dans le chlorure de méthylène conduit au dérivé monoacétylé sur l'azote en 1 comme le suggère la disparition du signal du NH à $\delta = 3,78.10^{-6}$ dans le spectre de RMN ($CDCl_3$). F 215-217° (alcool), spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ (nujol) = 1645 cm^{-1}.

ÉTUDE DE LA RÉACTION III. — Un deuxième intermédiaire particulièrement instable dans le méthanol chlorhydrique a retenu notre attention; c'est le composé **D**.

D

Nous avons pu l'isoler avec un rendement de 86 % en faisant réagir dans le toluène anhydre additionné de quelques gouttes d'acide acétique, le bromo-5 triindole avec le dimédon. Les résultats analytiques correspondent à la formule à ± 0,2 % au plus, compte tenu d'une molécule d'alcool de cristallisation (F 172-178°C). Le spectre de RMN ($DMSOd_6$) est en accord avec la structure céto-énamine, en particulier le proton vinylique résonne à $\delta = 4{,}63.10^{-6}$, et le signal du NH apparaît à $\delta = 8{,}45.10^{-6}$.

La fréquence de la vibration due au carbonyle n'est que de 1600 cm^{-1} (chloroforme) en raison de sa conjugaison avec une énamine ($\lambda_{max} = 295$ mn, $\log \varepsilon = 4{,}44$).

On note dans la littérature [(3) à (6)] des fréquences d'absorption aussi faibles pour des composés de même type,

ν C=O : 1595 cm^{-1} ν C=O : 1600 cm^{-1} ν C=O : 1615 cm^{-1}

et pour lesquels Grob et Wilkens (3), Dudek et Holm (4) et Greenhill (5) ont montré par étude ultraviolette, infrarouge et RMN que la structure céto-énamine (*a*) est prépondérante en solution parmi les trois formes tautomères possibles (*a*), (*b*) et (*c*) :

$$\underset{(a)}{R{-}NH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}C{-}C{=}O} \qquad \underset{(b)}{R{-}N{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}{-}C{=}C{-}OH} \qquad \underset{(c)}{R{-}N{=}C{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}C{=}O}$$

La cyclisation acidocatalysée de l'intermédiaire **D** est réalisée aisément dans le méthanol chlorhydrique (5 : 1) après 1 h de reflux. Il y a élimi-

nation de bromo-5 indole contrôlée par chromatographie et obtention de la benzazépine E avec un rendement de 80 %. Le fait que la quantité de bromo-5 indole libérée soit inférieure de 30 % par rapport à la quantité stœchiométrique attendue résulte de sa polymérisation partielle en dimère et trimère.

Enfin l'action du dimédon sur le dimère conduit également à la formation de la benzozépine **E**, ce qui pose le problème de l'existence d'un intermédiaire instable du type

L'ensemble des réactions réalisées rendant compte du mécanisme de formation de la benzazépine **E** décrite par Noland et Batorewicz ([6]), peut être résumé par le schéma réactionnel suivant :

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) E. Gonzalez et R. Sarlin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 965.

(2) O. Schmitz-Dumont et B. Nicolajannis, *Ber. deut. chem. Ges.*, 63, 1930, p. 339; *J. prakt. Chem.*, 132, 1931, p. 39. — G. F. Smith, *The Acid-catalysed polymerisation of indoles. Advan Heterocyclic chem.* (A. R. Katritzky), 2, 1963, p. 300-309.

(3) C. A. Grob et H. J. Wilkens, *Helv. Chim. Acta.*, 50, 1967, p. 735.

(4) G. D. Dudek et R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2691 et 88, 1962, p. 2407; *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 822.

(5) Greenhill, *J. Chem. Soc.*, B, 1969, p. 299.

(6) W. Batorewicz, *Ph. D. Thesis* (with W. E. Noland), *The structure of the* 2 : 1 *Indole-Methone Product*, University of Minnesota, Minneapolis, Minn., septembre 1967; *Dissertation Abstr.*, 29 B, 1968, p. 929.

Laboratoire
de Chimie hétérocyclique,
Centre Universitaire de Perpignan,
avenue de Villeneuve,
66000 *Perpignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques spirophosphorannes à liaison P—H préparés à partir d'acides hydroxamiques.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz**, **Max Koenig**, **Robert Wolf** et **Ferdinand Mathis**, transmise par M. Max Mousseron.

Des spirophosphorannes **4** à liaison P—H ont été isolés en faisant réagir des acides hydroxamiques sur le chlorure d'acide **1**. Ces nouveaux dérivés du phosphore pentacovalent sont en équilibre tautomère avec leur forme tricoordinée. Le composé **4** *a* existe seulement à l'état de phosphite.

On connaît depuis peu des dérivés spirophosphoranniques dans lesquels se referme sur l'atome de phosphore un enchaînement tétraatomique fourni par un hydrazide (—O—C=N—NH—) [(1), (2)], une amidoxime (—HN—C=N—O—) (3) ou une amidrazone (—HN—C=N—NH—) (4). Nous avons entrepris de compléter cet ensemble par des composés du type **4** renfermant l'enchaînement (—O—C=N—O) qui est celui des acides hydroximiques R—C (OH)=N—OH, tautomères des acides hydroxamiques R—C (=O)—NHOH.

P—Cl **1**

P—NEt_2 **2**

R—C(=O)—NHOH **3**

3 *a* : R=H
3 *b* : R=CH_3
3 *c* : R=Φ

4

4 *a* : R=H
4 *b* : R=CH_3
4 *c* : R=Φ

Nous avons fait réagir le chlorure d'acide **1** sur les acides formhydroxamique, **3** *a*, acéthydroxamique, **3** *b*, et benzhydroxamique, **3** *c*, en présence de la quantité calculée de triéthylamine, en solution dans le DMF ou l'acétonitrile. Nous avons aussi fait réagir ces mêmes acides sur **2**, mole à mole, à la température ordinaire, et en solution dans CH_2Cl_2 ou le DMF.

Action des acides hydroxamiques sur **1**. — L'examen des signaux RMN ^{31}P dans les produits de la réaction montre qu'il se forme trois sortes de composés : un composé du phosphore tricoordiné ($\delta\ ^{31}P = -135.10^{-6}$ pour **3** *b* et **3** *c*, -132.10^{-6} pour **3** *a*), des composés du phosphore tétracoordinés à liaison P—H (0 à 10 % pour **3** *b* et **3** *c*, 40 à 60 % pour **3** *a*), et à partir de **3** *b* et **3** *c*, mais non de **3** *a*, le spirophosphoranne attendu ($\delta\ ^{31}P = +21.10^{-6}$, $J_{P-H} = 870 \pm 5$ Hz). Celui-ci peut être débarrassé des composés tétracoordinés par dissolution dans l'éther. L'évaporation du solvant fournit une huile à partir de 3 *b* et une poudre cristalline à partir de **3** *c*, dont les analyses correspondent respectivement aux composés **4** *b* et **4** *c* (Rdt 50-60 %). En solution dans CH_2Cl_2, **4** *c* existe à l'état de spirophosphoranne alors qu'en solution dans le DMF,

il est accompagné de faibles quantités (10 %) de forme tricoordinée ([5]). Quant à **4** *b*, il est en équilibre avec sa forme tautomère tricoordinée aussi bien dans CH_2Cl_2 (15 %) que dans le DMF (30 %). Les spectres RMN ^1H, en solution dans $CDCl_3$ (référence interne TMS) confirment la présence simultanée de la forme spirophosphorannique et de faibles quantités de forme ouverte (signal H—P à $\delta = +\ 7{,}92.10^{-6}$, $J_{H-P} = 863$ Hz pour **4** *b*, $\delta = +\ 7{,}96.10^{-6}$, $J_{H-P} = 865$ Hz pour **4** *c*, et signal OH pour les deux).

Contrairement à **4** *b* et **4** *c*, **4** *a* existe uniquement à l'état de phosphite. Plus instable, il n'a été observé qu'en solution.

Structure de la forme phosphite ouverte. — Les trois structures **5**, **5′** et **5″**, sont, *a priori*, également possibles.

5 **5′** **5″** **6**

Les déplacements chimiques observés ($\delta\ ^{31}P = -\ 135.10^{-6}$ et $-\ 132.10^{-6}$) sont cohérents avec l'environnement de l'atome de phosphore de **5**. Cependant, le manque d'exemples d'environnements tels que ceux de **5′** et **5″** doit nous inciter à la prudence. Signalons, toutefois, que le composé **6**, préparé par ailleurs au laboratoire, présente un signal à $\delta\ ^{31}P = -\ 124.10^{-6}$ ([6]), ce qui permet d'éliminer **5′**. En outre, le spectre infrarouge de **4** *b* en équilibre tautomère avec la forme tricoordinée, présente une bande d'absorption large à 3 200 cm^{-1} que l'on peut raisonnablement attribuer au vibrateur OH ([7]). Nous retiendrons donc **5**, sous réserve d'une étude plus approfondie, actuellement en cours.

Action des acides hydroxamiques sur **2**. — L'évolution de la réaction a été suivie par RMN ^{31}P : la formation de deux types de dérivés a été mise en évidence : un composé du phosphore tricoordiné à $\delta = -\ 135.10^{-6}$ et un composé du phosphore hexacoordiné à liaison P—H [à $\delta = +\ 88.10^{-6}$, $J_{P-H} = 800 \pm 20$ Hz (signaux larges) pour **3** *b* et $\delta = +\ 94.10^{-6}$, $J_{P-H} = 800 \pm 20$ Hz pour **3** *c*]. Le produit de départ ($\delta\ ^{31}P = -\ 143.10^{-6}$) disparait au bout de 1 h 30 mn à 6 h 30 mn suivant le solvant. Le taux de composés hexacoordinés est inférieur à 30 % dans tous les cas, sauf dans la réaction avec **3** *c* en solution dans le DMF où il est compris entre 30 et 50 %. Les mêmes composés tri et hexacoordinés sont obtenus par action, à la température ordinaire, mole à mole et en solution dans CH_2Cl_2 ou le DMF, de la diéthylamine sur les spirophosphorannes **4**.

Le fait que le spirophosphoranne ne soit pas directement obtenu, comme lors de l'action de **3** *b* et **3** *c* sur **1**, s'explique par l'interaction entre les produits de la réaction et la diéthylamine. En fixant cette dernière par CF_3COOH, on observe la disparition du composé hexacoordiné, une diminution sensible du taux du dérivé tricoordiné, et la formation de

REACTIONS C

quantités importantes de spirophosphoranne (40 % pour **3** *b* et 80 % pour **3** *c*, dans le DMF). Les premiers composés hexacoordinés à liaison P—H, récemment isolés par L. Lopez et coll. [8] puis par R. Burgada et coll. [9], sont des sels dont le cation est un ion ammonium substitué et l'anion une entité à phosphore hexacoordiné. Ces composés se forment fréquemment par attaque d'un spirophosphoranne à liaison P—H en milieu basique, par un réactif nucléophile (alcool, phénol). En déplaçant le cation par un acide, le spirophosphoranne peut être régénéré dans certains cas [9]. La formation d'un composé à phosphore hexacoordiné, dans les réactions étudiées, montre donc que le spirophosphoranne **4** se forme dans un premier temps pour être ensuite attaqué par la diéthylamine et donner la forme tautomère tricoordinée **5**, salifiée. Cette dernière réagirait, de façon secon-

daire, sur le spirophosphoranne non encore décomposé pour donner le dérivé hexacoordiné **7** (réactions C). L'action de CF_3COOH sur ce mélange réactionnel doit logiquement conduire au spirophosphoranne **4** et c'est effectivement ce qui a été observé. Notons que la diéthylamine peut être déplacé de ce même mélange par une base forte ce qui permet le dosage de l'azote engagé dans le cation diéthylammonium. La valeur ainsi trouvée pour le rapport P/N est comprise entre celle de **7** (P/N = 2) et celle de la forme **5** salifiée (P/N = 1).

REMARQUE. — L'action de l'acide formhydroxamique **3** *a* sur **2**, conduit à un composé explosif, vraisemblablement un dérivé de l'acide fulminique.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) A. SCHMIDPETER et J. LUBER, *Angew. Chem.*, 84, 1972, p. 349.

(2) R. WOLF, M. SANCHEZ, D. HOUALLA et A. SCHMIDPETER, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 151.

(3) L. LOPEZ et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1540.

(4) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2209.

(5) **4** *c* a été également préparé par action du benzhydroxamate de potassium sur **1**, en suspension dans l'éther ou le monoglyme.

(6) A. MUNOZ, travail en cours.

(7) En solution dans CCl_4.

(8) L. LOPEZ, M. T. BOISDON et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.

(9) R. BURGADA, D. BERNARD et C. LAURENÇO, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 297.

Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *La cryoscopie dans le carbonate de diméthyle et son application aux solutions de sels* 1-1. Note (*) de M. **Jean-Louis Glimois**, Mme **Danièle Paoli** et M. **Martial Chabanel**, transmise par M. Georges Champetier.

Les constantes physiques suivantes du carbonate de diméthyle ont été déterminées : point de fusion $T_f = 4,65 \pm 0,05^{\circ}C$; enthalpie de fusion $\Delta H_f^{\circ} = 2,83 \pm 0,05$ kcal/mole, constante diélectrique $\varepsilon = 3,087$ à 25°C. Ce solvant se prête bien aux mesures cryoscopiques. En solution LiBr, LiSCN, LiI et $LiClO_4$ y sont associés (dimères ou polymères) mais moins fortement que dans l'éther ou le diméthoxyméthane.

Par suite de la compensation entre les moments dipolaires des groupements C=O et C—O—C, le carbonate de diméthyle a une très basse constante diélectrique. Le caractère basique du groupement C=O lui permet cependant de dissoudre certains sels. Les sels minéraux 1-1 qui s'y dissolvent en quantités notables sont presque tous des sels de lithium. En relation avec des travaux antérieurs dans des solvants analogues [(1), (2)], nous avons étudié par cryoscopie l'état de polymérisation de ces sels.

Le carbonate de diméthyle commercial contient comme impuretés principales du méthanol et de l'eau, en grande partie éliminés par distillation sous forme d'azéotropes. Cette opération est suivie de trois cristallisations dans un cryostat réglé à 2-3°C. Le produit final est séché sur tamis moléculaire 4 Å. Il a alors pour point de fusion $4,65 \pm 0,05^{\circ}C$ et sa constante diélectrique est égale à 3,087 à 25°C. Ces valeurs n'ont pu être utilement comparées à celles de la littérature car la plupart des constantes physiques de ce corps sont données avec une précision médiocre. Des résultats identiques ont été obtenus sur un échantillon ayant subi dix cristallisations au lieu de trois.

Les mesures cryoscopiques sont faites à l'aide d'un thermomètre gradué au 1/100 de degré. Le refroidissement progressif de la cellule à double paroi est assuré par un cryostat réglé à —5°C. Les surfusions sont faibles, de l'ordre de 0,3°C.

Pour une solution idéale, en négligeant l'écart entre chaleur spécifique du solvant solide et liquide :

$$\Delta H_f^{\circ} = \frac{R T T_f}{T - T_f} \mathrm{Log}(1-x)$$

x : fraction molaire du soluté;
ΔH_f° : enthalpie de fusion du solvant pur;
T_f : température de fusion du solvant pur;
T : température de fusion de la solution.

ΔH_f° a été obtenu à l'aide de solutés non associés, par extrapolation du second membre de l'équation ci-dessus (*fig.* 1) lorsque x tend vers zéro.

L'exploitation de l'ensemble des mesures donne

$$\Delta H_f^\circ = 2,83 \pm 0,05 \text{ kcal/mole.}$$

L'étude calorimétrique de l'enthalpie de fusion a également été effectuée à l'aide d'un calorimètre à flux « Setaram » type CRMT et la méthode a été testée sur le benzène. Le résultat est $\Delta H_f^\circ = 2,87 \pm 0,10$ kcal/mole, ce qui est une bonne vérification de la valeur cryoscopique.

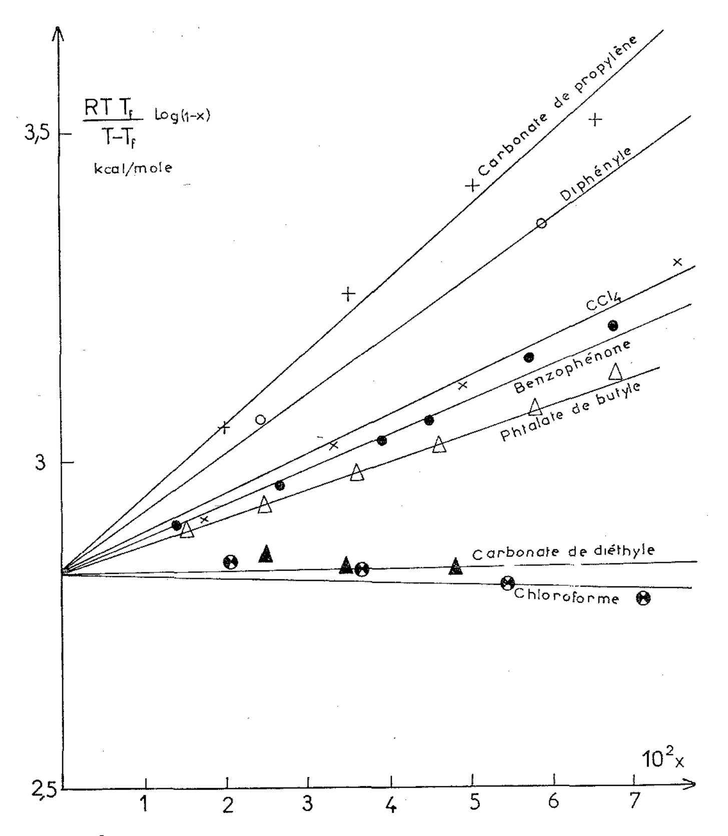


Fig. 1. — Écarts à l'idéalité de différents solutés dans le carbonate de diméthyle.

Cette valeur n'est pas anormalement faible, ce qui montre que le carbonate de diméthyle n'est pas un solide globulaire malgré son point de fusion élevé. Il est donc peu propice à la formation de solutions solides. Ses caractéristiques le rapprochent du dioxanne ($T_f = 11,65$°C, $\Delta H_f^\circ = 3,02$ kcal/mole, $\varepsilon = 2,21$). Le dioxanne est cependant un solvant encore plus médiocre des sels; il donne en effet des solvates solides très stables avec des chaînes infinies ([3]) où il joue un rôle bidentate.

Les écarts à l'idéalité peuvent être évalués à l'aide du coefficient osmotique pratique de Bjerrum ([4]) : $\varphi = -[(1-x)/x] \operatorname{Log} a$ (a : activité du solvant). Pour un soluté non associé $[(1-x)/x](1-\varphi)$ doit être sensiblement constant, du moins aux concentrations moyennes ($x < 0,1$ environ), avec pour valeurs 1/2 dans le cas idéal. Ceci se vérifie et le tableau donne la valeur moyenne de cette fonction, que l'on déduit des pentes des droites de la figure 1.

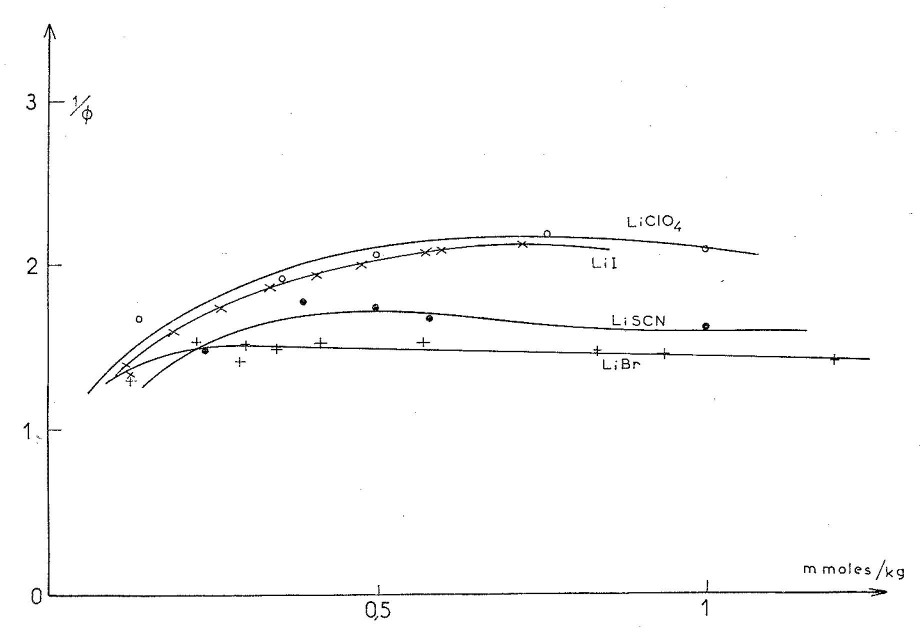


Fig. 2. — Degré d'association apparent des sels 1-1 en fonction de leur molalité.

On constate que le carbonate de diéthyle donne une solution sensiblement idéale. Le fait de trouver des valeurs correctes pour la constante cryoscopique indique, de plus, que ce soluté est pratiquement insoluble dans le carbonate de diméthyle solide. Ceci provient de la différence importante des volumes molaires du soluté et du solvant ([5]). Les écarts positifs à l'idéalité sont considérables pour le carbonate de propylène où la cyclisation entraîne un moment dipolaire élevé. Pour le chloroforme les écarts à l'idéalité positifs et négatifs (liaison hydrogène) se compensent.

TABLEAU

	$\frac{1-x}{x}(1-\varphi)$		$\frac{1-x}{x}(1-\varphi)$
Carbonate de propylène	3,5	Benzophénone	1,1
Diphényle	2,2	Phtalate de dibutyle	0,8
Naphtalène	1,7	Carbonate de diéthyle	~0,5
CCl_4	1,3	Chloroforme	~0,4

Les sels 1-1 étudiés sont tous associés. La valeur de $1/\varphi$ (*fig.* 2) indique le degré d'association, dans les limites d'application du modèle des solutions idéales associées. Pour LiBr et LiSCN, il y a vraisemblablement un équilibre monomère dimère. Pour LiI et $LiClO_4$ le dimère est largement dépassé. La décroissante de $1/\varphi$ aux fortes concentrations est due à la solvatation. Comparé à des solvants similaires (diméthoxyméthane et surtout éther), le carbonate de diméthyle est moins associant. Ainsi, dans l'éther, LiBr est à l'état de tétramère (1). Le carbonate de diméthyle est très indiqué pour les mesures de moment dipolaire de paires d'ions, puisqu'il combine une basse constante diélectrique et un faible pouvoir associant. Il est cependant beaucoup plus associant que des solvants de basicité comparable mais de constante diélectrique nettement plus élevée comme le tétrahydrofuranne et l'acétone, étudiés récemment par Wong et Popov (6).

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) M. Chabanel, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1143.
(2) P. Boule, *Thèse*, Nancy, 1970.
(3) F. Durant, Y. Gobillon, P. Piret et M. Van Meersshe, *Bull. Soc. chim. Belge*, 75, 1966, p. 52.
(4) G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, Mc Graw Hill, 1961, p. 263.
(5) B. Béchet et L. Reinish, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1427.
(6) M. K. Wong et A. I. Popov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1972, p. 3615.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
U. E. R. de Chimie,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'excitation de l'oxygène par microondes.* Note (*) de Mlles **Janine Chamboux**, **Anne-Marie Diamy** et M. **Roger Ben-Aïm** (1), présentée par M. Paul Laffitte.

Le spectre d'émission de l'oxygène excité par une décharge de microondes est principalement constitué de raies d'atomes neutres O I et ionisés une fois O II. Le plasma est étudié en fonction des conditions expérimentales en vue d'être utilisé comme comburant d'hydrocarbures.

La conversion magnétohydrodynamique en cycle ouvert utilise généralement comme fluide conducteur des produits de combustion ensemencés par des métaux alcalins (2). Nous estimons possible d'augmenter la concentration des ions dans le fluide en utilisant comme comburant de l'oxygène sous forme de plasma.

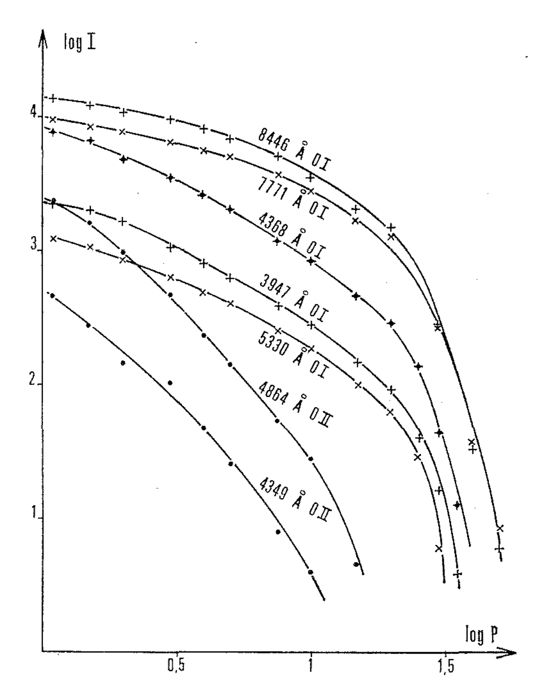


Fig. 1. — Variation de l'intensité des raies en fonction de la pression pour un débit de 20 l.mn^{-1}.

Cette Note expose les résultats relatifs à la production du plasma d'oxygène par une décharge de microondes et à l'étude des caractéristiques de ce nouveau comburant.

A. Obtention du plasma d'oxygène. — La puissance nécessaire à la production du plasma est fournie par un générateur microondes (« Thomson-CSF ») fonctionnant à la fréquence légale de 2 450 MHz entre 15 et 1500 W. L'onde haute fréquence est transmise

au gaz par une cavité résonnante construire au laboratoire, d'après les plans de la cavité n° 1 de Goudmand et coll. ([3]). Elle est conçue pour être traversée par un tube en silice dans lequel circule l'oxygène. Le spectre d'émission de l'oxygène est enregistré par l'intermédiaire d'un monochromateur à réseau (« Jobin-Yvon ») et d'un photomultiplicateur (« RCA ») entre 3 000 et 9 000 Å.

Nous obtenons principalement un spectre de raies et observons pratiquement toutes les raies de l'atome d'oxygène neutre O I, mises en évidence par Erikson et Isberg par

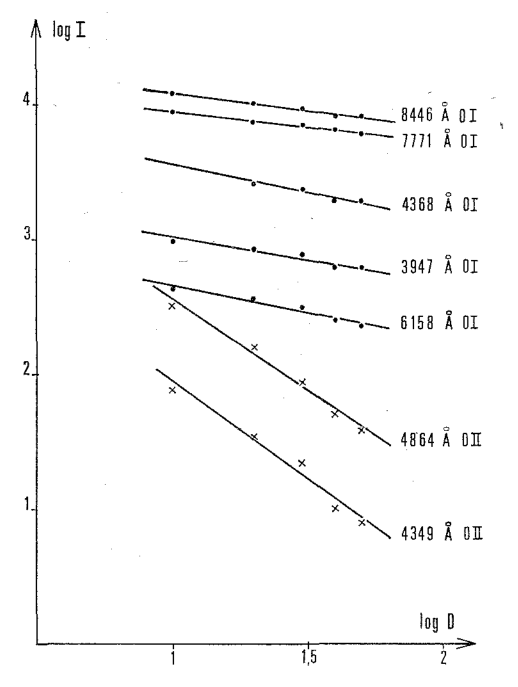


Fig. 2. — Variation de l'intensité des raies en fonction du débit sous une pression de 5 Torr.

une autre technique expérimentale [([4]), ([5])]. Dans un domaine de longueur d'ondes de 4 000 à 5 000 Å, il apparaît en outre des raies correspondant à l'atome d'oxygène ionisé une fois O II que nous avons caractérisées d'après les tables du Massachusetts Institute of Technology. Enfin, quelques raies intenses dans deux domaines allant de 3 050 à 3 150 Å et de 6 100 à 6 300 Å n'ont pu être identifiées.

B. Influence des conditions expérimentales sur la décharge. — *Position de la zone lumineuse étudiée par rapport à la cavité.* — L'intensité des raies décroît régulièrement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la cavité; par exemple, elle devient pratiquement nulle pour toutes les raies à une distance d'environ 13 cm sous une pression de 1 Torr et pour un débit de $10\ \mathrm{l.mn^{-1}}$, ce qui implique la disparition des différentes espèces excitées émettrices avec une vitesse comparable.

Pour l'étude de l'influence des autres paramètres, l'intensité lumineuse enregistrée correspond à une position très proche de la cavité.

Pression d'oxygène. — La méthode utilisée permet d'obtenir une décharge stable dans l'oxygène pur sous une pression relativement élevée (300 Torr). La limitation en pression est due essentiellement à la fusion du tube en silice malgré un refroidissement énergique par air comprimé. Ainsi la combustion par le plasma d'oxygène sera possible au voisinage de la pression atmosphérique.

La longueur de la zone lumineuse dans le tube à décharge diminue lorsque la pression augmente. Au-dessus de 100 Torr, elle reste située à l'intérieur de la cavité résonnante et son spectre ne peut plus être enregistré.

L'intensité des raies est une fonction décroissante de la pression comme le montre la figure 1. Étant donné l'importance de l'échelle des intensités, nous avons dû adopter une représentation logarithmique. L'intensité des raies de O II est une fonction plus rapidement décroissante que celle des raies de O I.

Débit. — L'influence du débit est beaucoup moins importante que celle de la pression mais elle est également plus marquée pour les raies de O II que pour les raies de O I (*fig.* 2).

Puissance fournie par le générateur. — Les résultats précédents ont été obtenus en réglant le générateur à 200 W. L'intensité des raies croît de façon approximativement linéaire avec la puissance.

Les résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques du plasma sont en accord avec ceux de Bell et Kam Kwong ([6]) et ceux de Mearns et Morris ([7]).

En conclusion, la décharge de microondes dans l'oxygène produit principalement des espèces atomiques neutres et une fois ionisées. Ce résultat corrobore les travaux de Saum et Benesch ([8]). La fusion du tube en silice en fournit aussi une confirmation indirecte. En effet, la recombinaison très exothermique des atomes se produit principalement sur les parois qui se trouvent ainsi portées à haute température. D'ailleurs les mêmes expériences réalisées avec l'argon et l'azote, avec une puissance microondes nettement supérieure et jusqu'à la pression atmosphérique, ne provoquent pas la fusion du tube. Ceci s'interprète bien si l'on note que l'argon est monoatomique et que l'azote, émettant principalement un spectre de bandes, est peu dissocié.

Il est important de constater, quelles que soient les conditions expérimentales, la présence des mêmes raies donc l'existence des mêmes espèces excitées.

Il est probable que le plasma d'oxygène obtenu, contenant des espèces très énergétiques, sera propre à amorcer la combustion des hydrocarbures. L'énergie de combustion ajoutée à celle d'excitation du rayonnement fournira certainement de nouvelles espèces ionisées dont nous réaliserons l'étude.

(*) Séance du 13 juin 1973.

([1]) Avec la collaboration de M. Daniel Lamarre, Aide technique principal.

([2]) *La production d'électricité par conversion magnétohydrodynamique*, Publication de l'I. F. P., 1967, p. 71.

(3) C. Dupret, B. Vidal et P. Goudmand, *Rev. Phys. appl.*, 5, 1970, p. 337.
(4) K. B. S. Eriksson, et H. B. S. Isberg, *Ark. Fys.*, 24, 1963, p. 549.
(5) H. B. S. Isberg, *Ark. Fys.*, 35, 1968, p. 495.
(6) A. T. Bell et Kam Kwong, *AIchE Journal*, 18, 1972, p. 990.
(7) A. M. Mearns et A. J. Morris, *Chem. Eng. Symp. Ser.*, 67, 1971, p. 37.
(8) K. A. Saum et W. M. Benesch, *Appl. Optics*, 9, 1970, p. 1419.

Laboratoire de Chimie générale,
Université de Paris VI,
Tour 55, 4e étage,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des corrélations d'orientation moléculaire par diffusion Rayleigh dépolarisée dans les liquides purs et les solutions. Les alcanes normaux et ramifiés.* Note (*) de MM. **Hernan Quinones** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude de la Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D. R. D.) de solutions binaires permet de tracer des diagrammes d'intensité dépolarisée φ_2 diffusée par le soluté [1]. Cette quantité est définie à l'aide de deux grandeurs expérimentales, les intensités molaires diffusées par la solution, y, et par le solvant pur, $y_1^{\oplus}$:

$$\varphi_2 = \frac{y - x_1 y_1^{\oplus}}{x_2},$$

x_1 et x_2 sont les fractions molaires du solvant et du soluté dans la solution. Nous avons représenté sur la figure 1 les diagrammes d'intensité correspondant à des solutions d'alcanes normaux et ramifiés en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les conditions expérimentales sont décrites dans la référence [1]. Le graphe relatif au triméthyl-2.2.4 pentane est celui d'une solution parfaite : l'intensité φ_2 est constante, que le soluté soit pur ($\varphi_2^{\oplus}$ ou $y_2^{\oplus}$) ou en solution, même très diluée (φ_2^{∞} ou y_2^{∞}). Une molécule de cet alcane court et ramifié conserve donc les mêmes propriétés de diffusion, qu'elle soit entourée de molécules identiques ou de tétrachlorure de carbone. Les intensités molaires sont additives dans ce cas :

$$y = x_1 y_1^{\oplus} + x_2 y_2^{\oplus}.$$

Par contre, dans les autres graphes, l'intensité molaire $y_2^{\oplus}$ du soluté pur est systématiquement plus grande qu'en solution diluée (y_2^{∞}). Cet écart a déjà été interprété dans le cas des alcanes normaux par l'existence de corrélations d'orientation intermoléculaire 2-2 dans le soluté pur [1]. L'introduction de molécules de tétrachlorure de carbone quasi sphériques, détruit ces corrélations en solution. Grâce à la théorie moléculaire de Kielich [2], il est possible de relier l'excès relatif d'intensité, $E_{\infty}^{\oplus}$, au paramètre de corrélation binaire d'orientation $J_{2-2}^{A\oplus}$ des molécules dans le soluté pur :

$$E_{\infty}^{\oplus} = \frac{y_2^{\oplus} - y_2^{\infty}}{y_2^{\infty}} = J_{2-2}^{A\oplus}.$$

La valeur positive de $E_{\infty}^{\oplus}$, et donc de $J_{2-2}^{A\oplus}$, est en faveur d'une tendance de séquences entièrement *trans* de molécules voisines à se placer parallèlement les unes aux autres. Ces interactions moléculaires orientées sont dues aux forces de dispersion et n'existent que lorsque les molécules sont

à très courte distance [3]. On se rend compte aisément d'après la figure 1 et le tableau que ces corrélations sont nettement moins importantes quand les alcanes sont ramifiés : pour un même nombre d'atomes de carbone, la valeur de $E^{\oplus}_{\infty}$ (ou de J^{A}_{2-2}) est beaucoup plus petite que lorsque la chaîne est linéaire. Le désordre introduit dans la chaîne par la ramification empêche des atomes d'être à très courte distance.

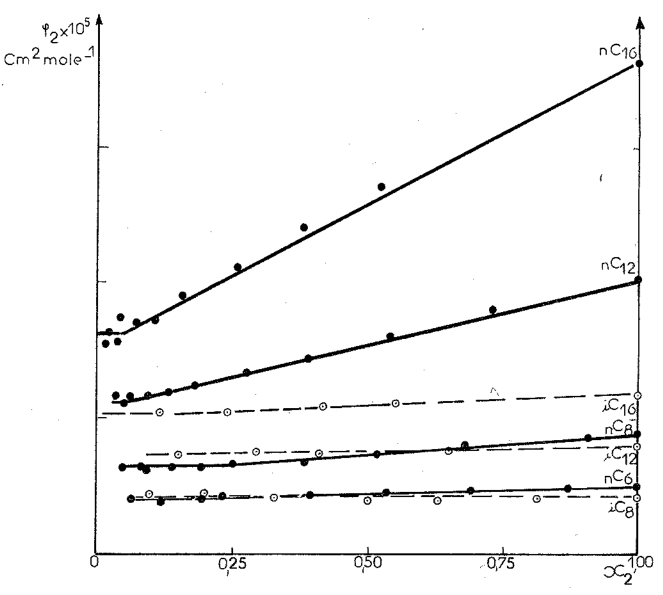


Fig. 1. — Diagrammes isothermes d'intensité diffusée à 25°C d'alcanes normaux (n C_n) et ramifiés (i C_n) en solution dans le tétrachlorure de carbone (n : nombre d'atomes de carbone).

Nous avons répété cette étude en changeant de solvant. On voit sur le tableau que les excès d'intensité s'ordonnent en fonction des solvants, quel que soit le soluté :

$$E^{\oplus}_{\infty}\,(CCl_4) > E^{\oplus}_{\infty}\,(\text{cyclohexane}) \simeq E^{\oplus}_{\infty}\,(\text{diméthyl-2.2 butane}) > E^{\oplus}_{\infty}\,(\text{hexane}).$$

Cet ordre se conçoit bien, si on suppose l'existence de corrélation 1-1 et 1-2, lorsque les molécules de solvant ne sont plus sphériques. L'anisotropie de forme n'est pas négligeable dans le cas des molécules de cyclohexane et de diméthyl-2.2 butane, mais est inférieure à celle des chaînes linéaires d'hexane.

Il est facile de montrer, à partir de la théorie de Kielich que, s'il existe des corrélations d'orientation 1-1 et 1-2 dans la solution, l'excès d'intensité est égal à

$$E^{\oplus}_{\infty} = J^{A}_{22} - \frac{\left(\dfrac{\gamma^{0\,2}_{12}}{\gamma^{0\,2}_{11}} J^{A\oplus}_{11} + 2\dfrac{\gamma^{0}_{12}}{\gamma^{0}_{11}} J^{A\infty}_{12}\right)(1 + J^{A\oplus}_{22})}{1 + \dfrac{\gamma^{0\,2}_{12}}{\gamma^{0\,2}_{11}} J^{A\oplus}_{11} + 2\dfrac{\gamma^{0}_{12}}{\gamma^{0}_{11}} J^{A\infty}_{12}} = J^{A}_{22} - A.$$

Dans le cas d'alcanes en solution dans un alcane ou un cyclane, le terme A est positif (γ_1^{02} et γ_2^{02} sont les anisotropies optiques des molécules de solvant et de soluté, supposées de Langevin); les paramètres de corrélation binaire $J_{11}^{A\oplus}$ (dans le solvant pur), $J_{12}^{A\infty}$ (en solution diluée) et $J_{22}^{A\oplus}$ sont tous positifs. En conséquence les excès $E_\infty^\oplus$ doivent logiquement diminuer, au fur et à mesure que les corrélations entre molécules de solvant ($J_{11}^{A\oplus}$) augmentent, du tétrachlorure de carbone à l'hexane normal.

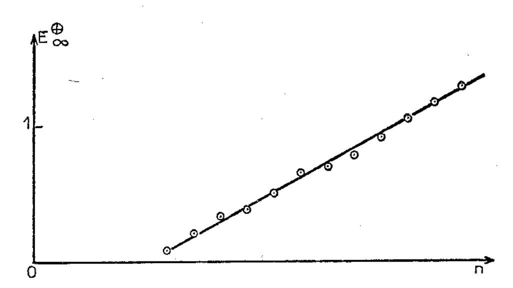


Fig. 2. — Valeurs expérimentales de l'excès d'intensité $E_\infty^\oplus$ à 25°C d'alcanes normaux en fonction du nombre n d'atomes de carbone en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons enfin représenté dans la figure 2 les valeurs expérimentales de $E_\infty^\oplus$ d'une série d'alcanes normaux en solution dans le tétrachlorure de carbone ($E_\infty^\oplus = J_{22}^{A\oplus}$). On peut supposer, en première approximation que le paramètre $J_{22}^{A\oplus}$ varie linéairement en fonction du nombre n d'atomes de carbone de l'alcane normal. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles que nous avons déterminé précédemment avec les mêmes constituants, mais en solution concentrée, en utilisant une formule adaptée

TABLEAU

Valeurs expérimentales de $E_\infty^\oplus$

	Solvant			
Soluté	CCl_4	Cychohexane	Diméthyl-2.2 butane (néo-hexane)	n-hexane
n-hexane	0,21	0,05	0,12	–
n-octane	0,38	0,20	0,20	0
Triméthyl-2.2.4 pentane (iso-octane)	0	0	0	0
n-dodécane	0,78	0,43	0,33	0,08
Pentaméthyl-2.2.4.6.6 heptane (iso-dodécane)	0,08	0	0	0
n-hexadécane	1,28	0,84	0,76	0,20
Heptaméthyl-2.2.4.4.6.8.8 nonane (iso-hexadécane)	0,12	0,04	0	0

à cet effet (¹). La variation de $E^{\oplus}_{\infty}$ en fonction de n est bien représentée par l'équation $E^{\oplus}_{\infty} = 0{,}106\, n - 0{,}448$.

Le paramètre de corrélation est supérieur à 0,995.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(¹) P. Bothorel, C. Such et C. Clément, *J. Chim. Phys.*, 10, 1972, p. 1453.
(²) S. Kielich, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 1971, p. 516.
(³) P. Bothorel et J. Belle, *Chem. Phys. Lipids* (sous presse).

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLECTRIQUES. — *Recherches diélectriques sur les interactions moléculaires entre le benzène et le dioxanne et entre le benzène et le tétrahydropyranne.* Note (*) de Mme **Marie-Françoise Pelliccia-Galand** et M. **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

En se basant sur les valeurs du moment dipolaire du dioxanne, à différentes températures, déterminées dans le benzène et dans quatre solvants inactifs, les auteurs émettent l'hypothèse que le benzène pourrait favoriser la conformation bateau du dioxanne. On peut aussi s'attendre à une semblable transformation pour le tétrahydropyranne mais dans ce cas elle ne peut être détectée par les mesures du moment dipolaire.

Nous avons démontré précédemment (1) que la détermination du moment dipolaire de composés peu polaires peut être entachée d'une importante erreur systématique introduite par la méthode de calcul. Néanmoins, les résultats obtenus à l'aide de mesures identiques et selon la même méthode de calcul sont comparables.

Dans le travail exposé, nous avons déterminé le moment dipolaire du dioxanne et du tétrahydropyranne par la méthode de Guggenheim et Smith [(2), (3)].

Nous avons mesuré la permittivité par rapport au vide à l'aide du dipolmètre « WTW » type DM 01, à température maintenue constante à $\pm$ 0,05° par l'intermédiaire d'un bain thermostaté et d'une pompe à tuyaux flexibles permettant de faire circuler l'eau dans la jaquette thermostatique de la cellule du dipolmètre. Les cellules ont été étalonnées à l'aide de liquides dont les valeurs de la permittivité à 25°C sont données dans la littérature (4) : *n*-hexane (1,8823), *n*-heptane (1,9170), cyclohexane (2,0150), dioxanne (2,2090), tétrachlorure de carbone (2,2280), benzène (2,2727). Comme étalons supplémentaires, ont été utilisées : la solution saturée d'eau dans le tétrachlorure de carbone (2,2301) (5) et la solution saturée d'eau dans le benzène (2,2858) (6).

TABLEAU I

Moment dipolaire (en debyes) du dioxanne dans divers solvants à différentes températures t

t (°C)	Benzène	*n*-hexane	*n*-heptane	Cyclohexane
10	0,42	0,31	0,33	0,33
15	0,45	0,32	–	–
25	0,45	0,32	0,33	0,32
35	0,49	0,32	0,33	0,33
45	0,49	0,32	0,33	0,33
49	0,49	–	–	–

L'indice de réfraction a été déterminé à l'aide du réfractomètre « OPL », à température maintenue constante comme pour les mesures de la permittivité.

L'erreur de la détermination expérimentale du moment dipolaire ne dépasse pas 0,02 D,

Dans le travail précité (1), nous avons signalé que les valeurs du moment dipolaire du dioxanne, déterminées dans le benzène à 25°C, sont un peu plus élevées que celles obtenues à partir de mesures identiques dans des solvants complètement inactifs. Nous avons vérifié nos données antérieures. Les nouveaux résultats, reportés dans le tableau I, confirment la constatation précédente.

La valeur plus élevée dans les solutions benzéniques provient sans doute de certaines interactions moléculaires entre le benzène et le dioxanne. Alors se pose la question du caractère de cette interaction. Nous avons supposé que le benzène pourrait favoriser la conformation bateau du dioxanne.

Si notre hypothèse se vérifie, on peut s'attendre à une certaine influence de la température sur le moment dipolaire du dioxanne en solutions benzéniques. Les mesures effectuées, dans un domaine de température allant de 10 à 49°C, montrent en effet une légère augmentation de cette grandeur avec l'élévation de la température (tableau I).

D'autre part, les mêmes mesures à différentes températures pour les solutions de dioxanne dans les solvants inactifs sont pratiquement constantes (tableau I).

Nous avons ensuite comparé dioxanne et tétrahydropyranne qui ont des molécules semblables. Mais par suite de la substitution d'un atome polaire d'oxygène par le groupement —CH_2— peu polaire, le tétrahydropyranne devrait conserver le même moment dipolaire, qu'il se trouve dans l'une ou l'autre de ses deux conformations. Donc, contrairement au dioxanne, son moment dipolaire ne devrait pratiquement pas varier en solutions benzéniques par rapport à sa valeur dans les solvants inactifs, ni par élévation de la température.

TABLEAU II

Moment dipolaire (en debyes) du tétrahydropyranne dans différents solvants à différentes températures t

t (°C)	Benzène	*n*-hexane	*n*-heptane	Cyclohexane
10	1,60	1,61	1,60	1,61
25	1,63	1,60	1,60	1,62
35	1,61	1,62	1,58	1,61
45	1,60	1,61	1,59	1,62

En accord avec nos prévisions, à l'aide des mesures dans les quatre mêmes solvants à différentes températures (tableau II), nous avons confirmé que la température n'a aucune influence sur le moment dipolaire du tétrahydropyranne en solutions benzéniques ni en solutions dans les solvants inactifs.

En conclusion, on peut considérer que les résultats expérimentaux confirment l'hypothèse de la transformation possible de la conformation du dioxanne sous l'influence du benzène. Pour le tétrahydropyranne, une telle transformation est probable mais ne peut être détectée par les mesures du moment dipolaire.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) J. HURWIC et M. F. PELLICCIA-GALAND, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1073.
(2) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1940, p. 714.
(3) J. W. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 394.
(4) A. A. MARYOTT et E. R. SMITH, *Tables of dielectric constants of pure liquids*, National Bureau of Standards, Washington, 1951.
(5) J. HURWIC, S. MĄCZYŃSKI et C. MROWIEC, *Roczniki Chem.*, 41, 1968, p. 1825.
(6) J. HURWIC, S. MĄCZYŃSKI et W. STARCZEWSKI, *Roczniki Chem.*, 42, 1967, p. 1335.

Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 03.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude par Résonance Paramagnétique électronique des espèces paramagnétiques formées par irradiation des mucopolysaccharides. Cas de l'héparinate de sodium.* Note (*) de MM. **Charles Baquey** et **Charles Darnez**, présentée par M. Adolphe Pacault.

L'étude par RPE de l'héparinate de sodium soumis à l'action des rayonnements γ donne une valeur du rendement radicalaire voisine de 1,5 et indépendante de la température d'irradiation. En outre, les différentes modifications provoquées dans les spectres enregistrés permettent d'affirmer la présence d'au moins deux espèces radicalaires. L'ion radicalaire $^{\cdot}SO_3^-$ est vraisemblablement l'une d'entre elles.

1. Introduction. — Dans le cadre d'essais de radiostérilisation de produits biologiques, nous avons étudié le comportement de mucopolysaccharides soumis à l'action de radiations ionisantes. Récemment, P. J. Bauch [1] et J. S. Moore [2] ont mis en évidence le caractère radicalaire de la décomposition radiolytique de l'héparine. L'étude des espèces paramagnétiques créées dans ce composé nous a permis de constater que les spectres de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) étaient différents suivant la température d'irradiation. C'est pourquoi, il apparaissait intéressant de préciser les conditions de formation et d'évolution de ces espèces et éventuellement leur identité.

2. Partie expérimentale. — L'héparinate de sodium provenant des laboratoires « Choay » et titrant 138 U. I./mg est employé sans autre purification.

Des échantillons de 150 mg sont irradiés, à l'aide d'une source de ^{60}Co en ampoules de silice scellées après dégazage sous vide secondaire. Les doses absorbées sont évaluées en fonction d'un débit horaire égal à 1,3 Mrd et déterminé d'après la méthode de Fricke, compte tenu des différences entre les coefficients d'absorption.

Les spectres de RPE ont été enregistrés sur un appareil « Varian E 9 » équipé des accessoires permettant les mesures à différentes températures. Quelles que soient les conditions d'irradiation, les déterminations de rendement radiochimique sont effectuées à 77 K en utilisant pour étalon le « Strong Pitch Varian » qui, en outre, peut servir à repérer les positions des raies de résonance.

3. Résultats expérimentaux. — *Irradiations à* 77 K. — Les échantillons ont un spectre de RPE représenté sur la figure 1 *a*. Pour éviter la saturation du signal et les distorsions qui en résultent, nous avons dû opérer avec des puissances hyperfréquences inférieures à 100 μW.

Le nombre de centres paramagnétiques formés, varie linéairement avec la dose absorbée dans le domaine exploré ($< 0,5$ Mrd). Le rendement radiochimique radicalaire que l'on peut en déduire est de $1,5 \pm 0,5$.

Nous avons également suivi l'évolution des spectres en forme et en intensité lorsque les échantillons sont réchauffés par paliers successifs jusqu'à 35°C. Ces derniers étaient espacés de 20°C et la durée de chaque isotherme voisine de 15 mn. Nous avons constaté à la fois une diminution de l'amplitude globale et des modifications morphologiques. En se référant à la figure 1, il semble que les éléments A et B subissent des évolutions

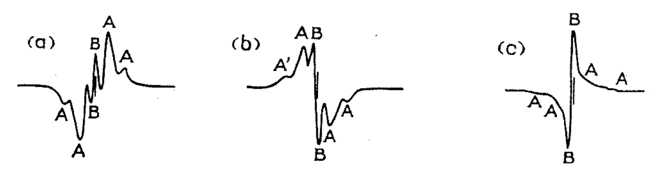


Fig. 1. — Spectres RPE de l'héparinate de sodium irradié à 77 K :
(*a*) sans réchauffement;
(*b*) après réchauffement jusqu'à 233 K;
(*c*) après réchauffement jusqu'à 283 K.
(Les traits verticaux correspondent à $g = 2{,}0028$.)

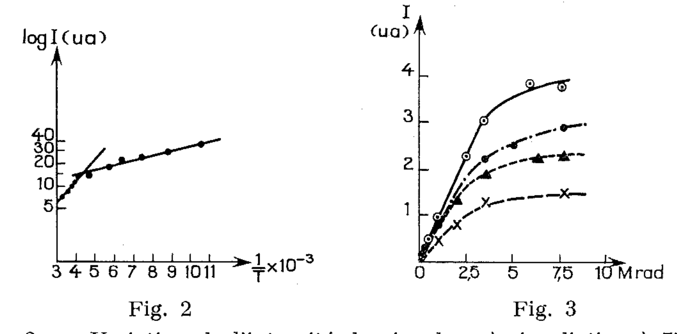


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation de l'intensité du signal après irradiation à 77 K.

Fig. 3. — Variation sous vide et dans le temps de l'intensité du signal RPE de l'héparinate de sodium irradié à 293 K en fonction de la dose absorbée.

Durée de conservation des échantillons irradiés avant mesure :
(⊙) 0 jour; (●) 2 jours; (▲) 3 jours; (×) 9 jours.

relatives opposées. En outre, si l'on représente la variation de l'intensité globale des spectres sous la forme $\log I = f(1/T)$ (*fig.* 2), celle-ci n'est pas monotone et l'on observe un point singulier correspondant à — 40°C environ. Il est à noter enfin, que les transformations observées sont irréversibles.

Irradiations à 293 K. — Aussitôt après irradiation, les échantillons présentent un spectre de RPE [1] analogue à celui reproduit sur la figure 1 *c*, mais où les éléments B sont relativement moins importants. La figure 3 illustre l'accroissement linéaire du nombre global de centres paramagnétiques en fonction de la dose absorbée — tant que celle-ci reste inférieure à 3,5 Mrd — avec un rendement radiochimique égal à $1{,}5 \pm 0{,}5$. Dès

que la dose absorbée atteint 7 Mrd on peut admettre que la concentration radicalaire est stationnaire et voisine de 10^{19} spins.g^{-1}.

Au cours de la conservation sous vide des échantillons à 293 K, l'intensité globale de leurs spectres de RPH diminue indépendamment de la dose absorbée (*fig.* 3). Ce phénomène est accéléré quand les échantillons sont conservés à l'air libre. Cependant, dans l'un et l'autre cas, il semble que l'évolution suive une loi cinétique d'ordre 1 (*fig.* 4); les constantes de vitesse que l'on peut en déduire sont respectivement égales à 10^{-6} et à $10^{-5}.s^{-1}$. Simultanément, la forme des spectres évolue avec un déplacement de leur centre vers les valeurs de *g* plus élevées.

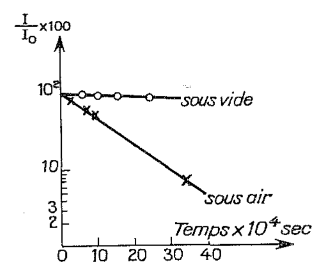


Fig. 4. — Cinétiques de disparition des espèces radicalaires formées dans l'héparinate de sodium à 293 K.

4. ANALYSE DES RÉSULTATS. — L'ensemble des résultats qui précèdent nous conduit à confirmer l'existence d'au moins deux espèces radicalaires distinctes dans l'héparinate de sodium irradié, hypothèse récemment suggérée par Phillips et coll. pour de l'héparine pure [2] et des solutions aqueuses concentrées de carbohydrates irradiées à 77 K [3].

TABLEAU

Paramètres des spectres de RPE de l'héparinate de sodium irradié

Désignation	*g*	ΔH
A.	2,0047 ± 0,0004	16
B.	2,0037 ± 0,0004	6
Littérature [1]	2,0030 ± 0,0004	9

Selon ces auteurs, les spectres de RPE sont, à cette température, composés d'un doublet 1 : 1 (a_{H} = 20,5 Gs) et d'un triplet 1 : 2 : 1 (a_{H} = 29,5 Gs), entièrement dus à des protons mais n'appartenant pas au même radical. Cependant, la partie centrale des spectres ne peut être exclusivement associée aux deux raies latérales situées de part et d'autre à 29,5 Gs, en raison des modifications morphologiques observées, soit au cours du réchauffement des échantillons d'héparinate irradiés à 77 K, soit pendant la conservation à 293 K de ceux irradiés à cette même température. Dans ce dernier cas, en particulier, on observe la disparition progressive de l'élément médian avec un déplacement du centre du spectre. De cette

évolution on peut déduire les caractéristiques de deux espèces paramagnétiques en présence (tableau).

Du fait de l'absence de structure nette, il ne nous est pas possible actuellement de préciser l'origine exacte des raies de type A. Néanmoins, la valeur élevée de g indiquant un couplage spin-orbite important permet de supposer qu'elles proviennent au moins en partie de radicaux azotés ou carboxylés. En ce qui concerne l'espèce B qui donne lieu à une raie unique, on ne peut, en raison de la valeur du facteur de décomposition spectrale, l'attribuer à l'un des ions radicalaires

$$^{\cdot}CO_2^- \quad (g = 2,0010) \quad (^4) \qquad \text{ou} \qquad ^{\cdot}SO_2^- \quad (g = 2,0057) \quad (^5)$$

mais vraisemblablement à l'ion radical

$$^{\cdot}SO_3^- \quad (g = 2,0036) \quad (^6).$$

En effet, cette espèce paramagnétique se forme généralement par action des rayonnements ionisants à température ambiante sur divers composés aminosulfonés ([6]), classe à laquelle peut être rattachée l'héparine.

Conclusion. — Ce travail permet de montrer que les espèces paramagnétiques produites par irradiation γ de l'héparinate de sodium ne peuvent être totalement identiques à celles mises en évidence dans le glucose et le saccharose. La discussion des résultats obtenus apporte des arguments nettement favorables à une contribution notable de l'ion radicalaire $^{\cdot}SO_3^-$ aux spectres de RPE enregistrés. Des études comparatives de l'action des rayonnements ionisants sur d'autres polysaccharides sulfatés devraient nous permettre d'éprouver la validité de nos hypothèses.

(*) Séance du 4 juin 1973.

([1]) P. J. Baugh, R. E. Morgan, K. Kershaw et G. O. Phillips, *Rad. Res.*, 46, 1971, p. 217-225.

([2]) J. S. Moore, G. O. Phillips et D. Rhys, *Ibid.*, 50, 1972, p. 479-490,

([3]) P. J. Baugh, K. Kershaw et G. O. Philipps, *J. Chem. Soc.*, B, 1970, p. 1482.

([4]) D. W. Ovenall et D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 135.

([5]) P. W. Atkins, A. Horsfields et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5220.

([6]) G. W. Chantry, A. Horsfields, J. R. Morton, J. R. Rowlands et D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 233.

Unité de Recherche
sur les Applications médicales
et biologiques des Isotopes radioactifs
I. N. S. E. R. M., U. 53,
Domaine de Carreire,
rue Camille Saint-Saens,
33000 *Bordeaux*
et
C. E. A.,
Centre d'Études scientifiques
et techniques
d'Aquitaine,
B. P. n° 2,
33114 *Le Barp.*

SPECTROCHIMIE. — *Spectre microonde de la molécule d'isocyanate de phényle et structure géométrique probable.* Note (*) de MM. **Alain Bouchy** et **Georges Roussy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse du spectre microonde de rotation de l'isocyanate de phényle apporte la preuve que la molécule est plane et de symétrie C_s. L'angle d'inclinaison C—N—C et la longueur de la liaison CN sont calculés à partir des valeurs des moments d'inertie trouvés.

Introduction. — Plusieurs structures géométriques peuvent, *a priori*, être envisagées pour la molécule d'isocyanate de phényle. Le groupement isocyanate étant supposé linéaire, on peut formuler l'hypothèse d'une géométrie coaxiale, de symétrie C_{2v} [1] dont les mésomères 1 et 2 rendraient compte.

(1) (2)

On peut également imaginer des conformations non coaxiales dans lesquelles le groupement isocyanate est incliné par rapport à l'axe du cycle benzénique passant par l'atome d'azote, avec la possibilité d'être situé dans le plan benzénique ou de former avec celui-ci un dièdre défini; les structures électroniques correspondantes pourraient être alors décrites par les figures 3 ou 4.

(3) (4)

Compte tenu des informations dont on dispose, il paraît difficile de choisir parmi ces possibilités.

Pour rendre compte des résultats des mesures de moment dipolaire, faites en solution dans du benzène, pour différentes températures et à différentes fréquences, on peut envisager que la forme coaxiale, la plus simple, seule existe [2]. Les spectres Raman et infrarouge ont pu être interprétés, à l'état liquide également, en supposant que la molécule est de symétrie C_{2v} [[3], [4]] et en contredisant les conclusions d'un premier travail qui suggérait une géométrie non plane [5].

Pour expliquer le mécanisme et la cinétique de la réaction des isocyanates ou des isothiocyanates sur les alcools, on est tenté de faire intervenir des

TABLEAU I

Transitions identifiées du rotateur dans l'état fondamental de vibration

Transition	Fréquence expérimentale (MHz)	Fréquence calculée (MHz)	$F_{exp} - F_{calc}$ (MHz)
$9_{2,8} \rightarrow 10_{2,9}$	17 820,25	17 820,09	+0,16
$9_{3,6} \rightarrow 10_{3,7}$	18 041,75	18 041,75	+0,00
$9_{2,7} \rightarrow 10_{2,8}$	18 399,80	18 399,70	+0,10
$10_{3,7} \rightarrow 11_{3,8}$	19 879,55	19 879,56	—0,01
$10_{2,8} \rightarrow 11_{2,9}$	20 306,65	20 306,80	—0,15
$11_{3,8} \rightarrow 12_{3,9}$	21 729,75	21 729,80	—0,05
$12_{2,11} \rightarrow 13_{2,12}$	23 068,05	23 067,91	+0,14
$12_{3,9} \rightarrow 13_{3,10}$	23 594,20	23 594,24	—0,04
$14_{1,13} \rightarrow 15_{1,14}$	27 277,75	27 277,66	+0,09
$15_{1,14} \rightarrow 16_{1,15}$	28 965,95	28 966,00	—0,05
$17_{1,17} \rightarrow 18_{1,18}$	30 298,75	30 298,58	+0,17
$17_{0,17} \rightarrow 18_{0,18}$	30 365,15	30 365,03	+0,12
$18_{1,18} \rightarrow 19_{1,19}$	31 944,70	31 944,72	—0,02
$18_{0,18} \rightarrow 19_{0,19}$	31 995,60	31 995,63	—0,03
$18_{1,17} \rightarrow 19_{1,18}$	33 908,10	33 908,17	—0,07
$19_{1,19} \rightarrow 20_{1,20}$	33 589,15	33 589,25	—0,10
$19_{0,19} \rightarrow 20_{0,20}$	33 627,80	33 627,94	—0,14

TABLEAU II

Constantes de rotation et moment d'inertie de la molécule

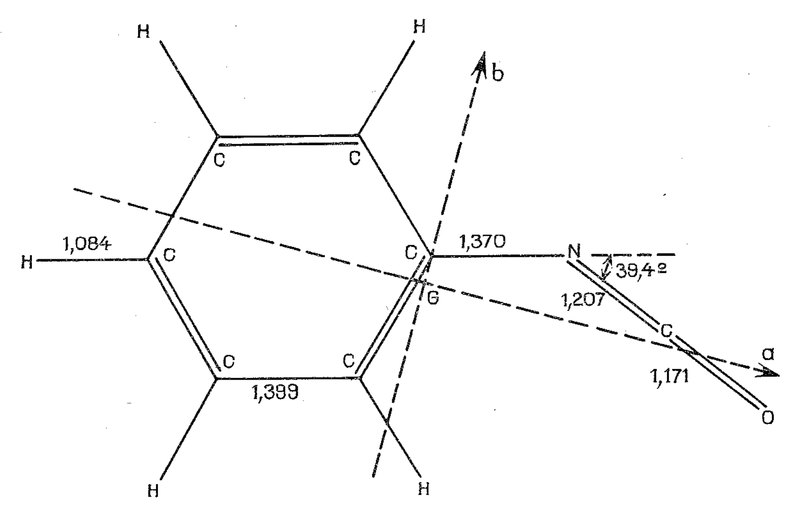
A = 5 201,1 ± 0,6	MHz,	I_a = 97,17 ± 0,01	u. m. a. Å^2
B = 972,669 ± 0,006	»	I_b = 519,578 ± 0,003	»
C = 819,593 ± 0,004	»	I_c = 616,619 ± 0,003	»

$$\Delta = I_c - I_a - I_b = -0,13 \pm 0,02 \text{ u. m. a. Å}^2.$$

structures électroniques du type 3 ou 4 et par cela de retenir une géométrie non coaxiale [(6), (7)]. Cette hypothèse serait en parfait accord avec les résultats obtenus par spectroscopie microonde sur les molécules voisines HNCO (8) et CH_3NCO (9) pour lesquelles on a trouvé un angle N de 140° environ.

SPECTRE MICROONDE. — Nous avons observé et interprété le spectre microonde de la molécule d'isocyanate de phényle. Entre 18 et 40 GHz, il est principalement constitué de 13 paquets distincts de raies dues aux transitions $^aR_{0,1}$ correspondant aux valeurs de J comprises entre 9 et 21. La liste des transitions interprétées est donnée dans le tableau I. Les valeurs des constantes d'inertie déterminées après optimisation par moindre carré des erreurs sur les fréquences mesurées sont rapportées dans le tableau II. Compte tenu des écarts (dernière colonne du tableau I) et des valeurs de J considérées, on peut avancer que l'approximation du rotateur rigide est suffisante pour interpréter, au moins grossièrement, le spectre de rotation de la molécule.

Géométrie probable. — La valeur du défaut d'inertie déduite de ces résultats ($\Delta = -0{,}13 \pm 0{,}02$ u. m. a. $Å^2$) apporte la preuve que la molécule est plane. Il faut noter, cependant, que la valeur de la constante de rotation A obtenue ($A = 5\,201{,}1 \pm 0{,}6$ MHz) diffère notablement de celles des composés monosubstitués du benzène déjà étudiés [10] : fluorobenzène (5 663,72), chlorobenzène (5 672,95 et 5 672,53), bromobenzène (5 667,47 et 5 668,87), iodobenzène (5 671,89), benzonitrile (5 655,458) et phénylacétylène (5 662,86). Comme aucune déformation géométrique vraisemblable du cycle benzénique ne peut rendre compte à elle seule de



Géométrie de la molécule (on a supposé le cycle benzénique régulier : CC = 1,399 Å, CH = 1,084 Å et le groupement isocyanate linéaire : NC = 1,207 Å, CO = 1,171 Å).

cet écart, on est obligé d'admettre que l'axe de moindre inertie de la molécule n'est pas axe de symétrie du cycle du fait de l'inclinaison du groupement isocyanate par rapport à l'axe du cycle passant par l'atome d'azote et que la molécule est ainsi de symétrie C_s seulement.

La molécule étant plane, seuls deux paramètres structuraux (distance interatomique et angle des liaisons) peuvent être déterminés à partir des trois valeurs expérimentales des moments principaux d'inertie trouvées. Si nous choisissons de calculer l'angle C—N=C et la longueur de la liaison simple CN en supposant connus les autres paramètres [9], nous obtenons (*fig.* 3) :

$$\widehat{C{-}N{=}C} = 140{,}6^\circ,$$
$$CN = 1{,}37\ Å,$$

L'analyse de l'effet Stark des transitions de plus faible J, situées en bande X, qui conduit à la valeur des composantes du moment dipolaire

sur les axes principaux d'inertie et la possibilité d'identifier plusieurs transitions du type μ_b devraient nous permettre de confirmer prochainement l'orientation du groupement NCO, par deux expériences indépendantes et complémentaires.

(*) Séance du 4 juin 1973.

([1]) K. ANTOS, A. MARTVON et P. KRISTIAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 31, 1966, p. 3737.

([2]) B. R. JOLLIFFE et C. P. SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1064.

([3]) C. V. STEPHENSON, W. C. COBURN et W. S. WILCOX, *Spectrochimica Acta*, 17, 1961, p. 933.

([4]) D. J. DAVID, *Analytical Chemistry*, 35, 1963, p. 37.

([5]) N. S. HAM et J. B. WILLIS, *Spectrochimica Acta*, 16, 1960, p. 279.

([6]) C. N. R. RAO et R. VENKATARAGHAVAN, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 531.

([7]) S. G. ENTELIS et O. V. NESTEROV, *Russian Chem. Soc.*, 1966, p. 917.

([8]) L. H. JONES, J. N. SHOOLERY, R. G. SHULMAN et D. M. YOST, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 990.

([9]) R. G. LETT et W. H. FLYGARE, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4730.

([10]) B. STARCK, *Bibliographie mikrowellenspecktroskopischer Untersuchungen*, III-IV, Sket. für Stuckturdokumentation. Universität Ulm, 1970.

Université de Nancy I,
Laboratoire de Chimie théorique,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

SPECTROCHIMIE. — *Réaction chimiluminescente de l'azote triplet sur le biphényle à basse température.* Note (*) de Mme **Régine Demary** et Mlle **Odile Dessaux**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'azote triplet réagit sur des surfaces gelées de C_6H_6, C_6H_5F, C_6H_5Cl en donnant lieu à des chimiluminescences de longue durée de vie attribuées à des transitions T-S d'un complexe entre l'hydrocarbure et l'azote (1).

Dans le but d'élucider la nature de ce complexe, il nous a semblé intéressant d'étendre le domaine d'étude des réactions de cette espèce activée à d'autres hydrocarbures aromatiques.

Le présent travail est relatif au biphényle dont le spectre de phosphorescence est bien connu.

La présence dans l'azote activé de plusieurs espèces réactives (3) : les atomes N (^4S), la molécule N_2 dans son état fondamental $^1\Sigma_g^+$ vibrationnellement excitée et dans son premier état triplet A $^3\Sigma_u^+$, rend difficile toute approche des mécanismes réactionnels impliquant l'azote actif. De plus, l'attaque des hydrocarbures par des atomes d'azote conduit à de nombreux produits de dégradation (4). Aussi nous sommes-nous attachés à la recherche des méthodes d'obtention sélectives de l'azote triplet en excluant le plus complètement possible les atomes d'azote.

Deux procédés sont signalés dans la littérature :

I. l'action d'atomes d'argon métastables sur l'azote (5);

II. trempe de l'azote activé (1).

Pour une valeur convenable de P_{Ar}/P_{N_2} dans le premier cas et pour une pression inférieure à une certaine limite dans le second, la présence de N (^4S) n'est pas détectable par résonance paramagnétique électronique (RPE).

Dans ces mêmes conditions, le gaz activé résultant donne lieu dans les deux cas à une réaction chimiluminescente avec le benzène à 77 K (1); la luminescence jaune de Lewis-Rayleigh n'est alors plus détectable visuellement. L'analyse chromatographique du produit obtenu en fin de réaction révèle qu'il ne s'est formé aucun produit chimique nouveau stable à la température ordinaire. D'autre part, l'absence d'émission due à CN témoigne également de la faible concentration en N (^4S).

Dispositifs expérimentaux. — A l'aide du dispositif expérimental déjà décrit par l'un d'entre nous (1), nous avons fait réagir de l'azote triplet obtenu par le procédé II sur le biphényle.

Le biphényle utilisé d'origine « Fluka » est recristallisé sous vide.

Résultats expérimentaux. — Au cours de l'expérience le dépôt vaporisé par chauffage sur le doigt froid est renouvelé plusieurs fois. Au voisinage de 77 K une luminescence verte est mise en évidence. Sa durée de vie est de l'ordre de 4 à 5 s. Le spectre obtenu présente 6 bandes dont la largeur et l'intensité ne sont pas reproductibles. Comme pour le benzène, le classement de ces bandes fait intervenir un dédoublement d'origine (*voir* tableau).

TABLEAU

Longueurs d'onde et nombres d'onde observés par action de $N_2A^3\Sigma_u^+$ *sur* $C_{12}H_{10}$ *à* 77 K

λ (Å)	ν (cm⁻¹)	Attributions proposées	$\nu_{calc} - \nu_{obs}$
4 676	21 380	A	
4 757	21 014	B	
5 062	19 749	A — 1 634	—3
5 159	19 377	B — 1 634	+3
5 520	18 111	A — 2 (1634)	+1
5 631	17 754	B — 2 (1634)	—8

Une seule fréquence est impliquée : la fréquence fondamentale correspondant à la vibration (//) C-C dans le noyau [6] analogue à la fréquence 1600 cm^{-1} du benzène. La valeur expérimentale de cette fréquence : 1634 cm^{-1} est en bon accord avec celle déduite du spectre T-S du monocristal de biphényle à 2 K $\simeq$ 1634 cm^{-1} [7] et voisine de celle déterminée — en spectroscopie infrarouge et Raman [6] — ou d'après le spectre de phosphorescence du biphényle dans un solvant à température voisine de 77 K [[2], [8]] : 1600-1610 cm^{-1}.

CONCLUSION. — Les mécanismes réactionnels proposés sont analogues à ceux postulés dans le cas du benzène :

(1) Formation d'un triplet * de collision :

$$C_{12}H_{10}(S_0) + N_2(T) \rightarrow C_{12}H_{10}N_2^*(T).$$

(2) Réaction de transfert de charge :

$$C_{12}H_{10}N_2^*(T) \rightarrow C_{12}H_{10}^{\pm}N_2^{\mp}(T).$$

(3)

$$C_{12}H_{10}^{\pm}N_2^{\mp}(T) \rightarrow C_{12}H_{10}N_2(S) + h\nu$$
$$\hookrightarrow C_{12}H_{10} + N_2\,\chi^1\Sigma_g.$$

Une étude RPE actuellement en cours a pour objet de préciser ce schéma réactionnel.

(*) Séance du 4 juin 1973.

[1] O. DESSAUX, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1137.
[2] Y. KANDA, R. SHIMADA et Y. SAKAÏ, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 1.
[3] A. N. WRIGHT et L. A. WINKLER, *Active nitrogen*, Academic Press, 1968.
[4] H. A. DEWHURST, *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, p. 1976.
[5] D. H. STEDMAN et D. W. SETSER, *Chem. Phys. Lett.*, 2, 1968, p. 542.
[6] J. E. KATON et E. R. LIPPINCOTT, *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 627.
[7] P. PESTEIL et M. BARBARON, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 92.
[8] V. V. TRUSOV et P. O. TEPLYAKOV, *Optika i Spektroskopiya*, 16 (1), 1964, p. 52.

Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres et Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille I,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Fragilisation de la martensite* Fe-Ni-C *par l'hydrogène : influence du carbone interstitiel et des facteurs métallurgiques.* Note (*) de M. **Aziz Abdelhadi**, Mme **Ludmila Hyspecka**, MM. **Jacques Galland**, **Pierre Azou**, **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

En présence d'hydrogène nous avons étudié particulièrement l'influence du carbone, des traitements thermiques et du revenu sur le comportement mécanique de la martensite récemment trempée provenant de trois types d'aciers Fe-Ni-C. Les mécanismes intervenant dans les deux modes de ruptures différées et prématurées ayant servi de moyens d'investigation à l'étude, apparaissent identiques. Le carbone accentue davantage la tendance de la martensite à la formation d'une rupture fragile; cependant traitement thermomécanique et revenu atténuent le phénomène. Une hypothèse d'interaction carbone-hydrogène est à la base de l'explication du mécanisme de cette fragilisation.

La tendance de la martensite à la formation de ruptures différée et prématurée est essentiellement déterminée par ses propriétés plastiques. Tout agent capable de réduire cette plasticité et sa capacité de relaxation des contraintes la rend plus sensible à ces phénomènes. L'hydrogène seul n'a pas d'influence importante sur le comportement de la martensite dans un alliage Fe-Ni à 31 % Ni [(1), (2)]. Le caractère nocif ne tarde pas à se manifester dès qu'une impureté interstitielle, le carbone par exemple, capable de bloquer les dislocations et d'engendrer une forte triaxialité, est ajoutée à cet alliage [(3), (4), (5)]. Le carbone interstitiel peut également provoquer un caractère fragile de la martensite Fe-Ni-C même en l'absence d'hydrogène [(1), (6)]. De plus la tendance à la rupture brutale, sans aucune manifestation préalable, est accentuée par la présence simultanée d'hydrogène et de carbone (1). Cela laisse donc supposer une action synergétique fragilisante de ces deux espèces différentes d'interstitiels dans la structure martensitique.

Le but de cette étude est de préciser cette interaction. Afin de mieux saisir son mécanisme, nous avons été amenés à examiner l'effet de deux facteurs, le *traitement thermomécanique* consistant en une austénitisation à 1050° pendant 2 heures suivie de deux trempes intermédiaire et finale à l'eau et d'un écrouissage de 23 % réalisé par traction à l'ambiante, le *traitement de revenu* qui n'est qu'un vieillissement activé par chauffage de 4 h à 100°C dans l'huile. A cet effet des quantités variables de carbone comprises entre 0,17 et 0,57 % ont été ajoutées à la matrice Fe-Ni pour constituer trois nuances d'acier A, B et C contenant respectivement un pourcentage de (0,17 C + 27,40 Ni), de (0,37 C + 23,55 Ni) et de (0,56 C + 20,10 Ni). Le rapport de ces éléments d'addition a été volontairement choisi de manière à obtenir pour tous, à l'ambiante, un même état structural de l'austénite de base et à leur conférer des températures de début de transformation martensitique en dessous de l'ambiante et très voisines l'une de l'autre (M_s = — 35°). A — 196° (située dans le domaine

de températures de fin de transformation) un taux d'austénite résiduelle n'exèdant pas 8 % a été décelé dans la matrice martensitique. Des traitements thermique conventionnel (TT) et thermomécanique (TTM) ont été effectués sur chaque nuance de nos aciers suivant un procédé déjà décrit [7]. La martensite finale pour les états TT et TTM est aciculaire avec présence de macles internes. Dans l'état de martensite récemment trempée (R. T.) il faut tenir compte du réchauffement de celle-ci jusqu'à l'ambiante; des changements irréversibles de sous-structure susceptibles d'être mesurés au

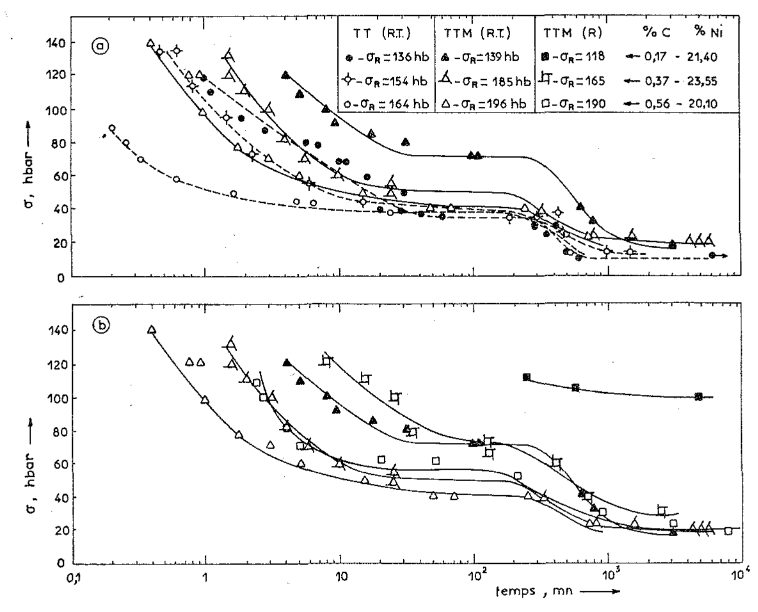


Fig. 1. — Rupture différée.
Relation niveau de contrainte-durée de vie (Fe-Ni-C).

moyen de frottement interne [8] par exemple, peuvent alors se produire. Ils sont en étroite relation avec d'éventuels processus de diffusion.

Les caractéristiques mécaniques de ces aciers ont été retenues comme base de l'étude, une contrainte de traction uniaxiale étant appliquée sur des éprouvettes cylindriques non entaillées. Le chargement cathodique a été réalisé selon la nature de l'essai, sans ou avec maintien sous contrainte constante simultanée, dans une solution aqueuse HCl (1 M) + N_2H_4 (0,1 M), avec une densité de courant de 20 mA/cm^2. Tous les essais sont effectués à la température ambiante.

Les résultats des essais de rupture différée sont illustrés par les courbes de la figure 1 permettant de juger de l'influence soit du traitement thermomécanique soit du traitement de revenu sur un même état de martensite après TTM. L'influence du carbone se manifeste dans les deux cas. Cet élément, en accord avec nos précédents travaux [(5), (9)], augmente manifestement la sensibilité des aciers Fe-Ni-C à la formation des ruptures

différées, mais le traitement thermomécanique de l'austénite initiale atténue cette action. Conjugué avec ce mode de traitement, le revenu améliore davantage la résistance de la martensite à ce type de fragilisation. Ainsi, quel que soit l'état final de la martensite, il demeure bien établi que l'acier le moins chargé en carbone offre la plus grande résistance. Il faut admettre qu'en dépit de l'amélioration apportée par le vieillissement, il reste dans nos aciers assez d'atomes libres de carbone

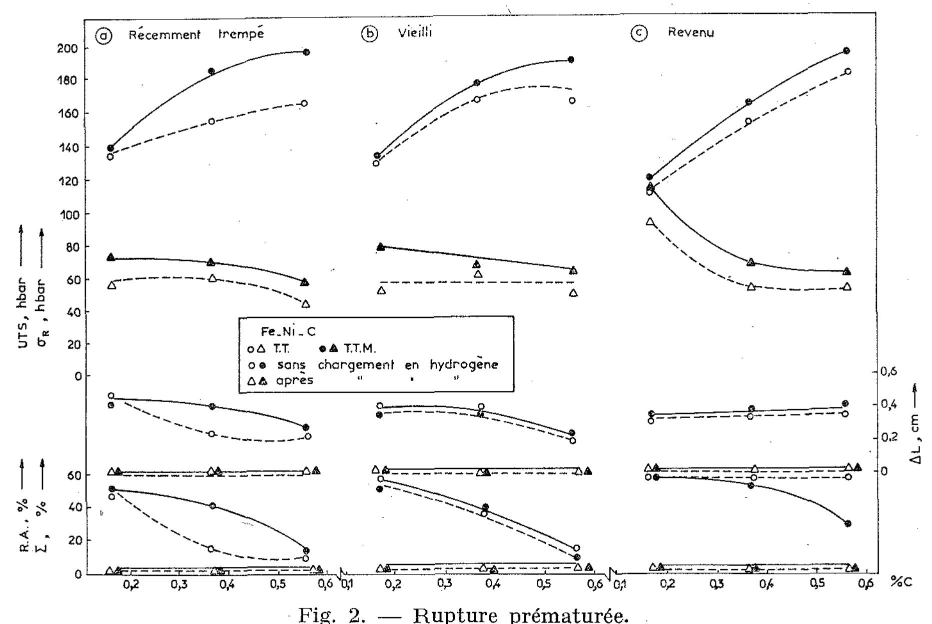


Fig. 2. — Rupture prématurée.
Caractéristiques mécaniques en fonction du taux de carbone.

capables de réagir avec l'hydrogène et les dislocations en mouvement lors de la rupture différée. Certains auteurs [10] pensent que les variations dans l'allure de la courbe de dureté des aciers Fe-Ni-C, à teneurs variables en nickel et en carbone en fonction de la température de vieillissement, seraient dues, en premier lieu, à une ségrégation d'atomes de carbone au niveau des dislocations.

L'action du carbone est d'autant plus accentuée que sa concentration augmente; cependant la variation des teneurs en carbone s'accompagne dans notre cas d'un changement simultané des teneurs en nickel. Or si l'aptitude à la rupture différée n'était fonction que des différences de teneurs en nickel, elle devrait alors être nécessairement indépendante du revenu de la martensite qui met en jeu des processus de diffusion. Mais dans le cas de nos essais, la plus grande variation de cette aptitude a été plutôt relevée sur la martensite revenue : ceci laisse supposer une influence notable du carbone; mais néanmoins il n'est pas exclu qu'une telle action puisse masquer l'influence de la teneur en nickel. En effet si l'on se tient

à l'hypothèse de Wayman et Smith ([11]) selon laquelle la teneur en nickel est supposée un facteur décisif de la fragilité par l'hydrogène, et en tenant compte que le coefficient de diffusion est plus petit dans un alliage ferreux à 30 % de nickel que dans un autre à 20 % de nickel, cette influence du changement de la teneur en nickel devrait se faire sentir, dans le cas de nos aciers (de 27,4 à 20,1 % Ni), sur la limite de fatigue statique $\sigma_{i(H)}$ de la martensite RT, donc sur l'indice de fragilisation $(K_f)_{\sigma_i}$. Or une étude précédente ([5]) a montré l'insensibilité de l'alliage Fe-Ni à 0,03 % C à la rupture différée contrairement au cas de l'acier Fe-Ni-C à 0,17 % C. Le carbone a donc une grande influence sur le processus de fragilisation. Les résultats observés ici sur l'influence du revenu confirment cette proposition. Pour expliquer l'augmentation de l'aptitude à la formation des ruptures différées de la martensite en fonction du taux de carbone présent dans l'acier, il faut de toute évidence admettre, en plus de l'interaction dislocations mobiles-interstitiels, l'idée d'interaction entre interstitiels eux-même (carbone-hydrogène) [([12]), ([13])]. Les valeurs de $(K_f)_{\sigma_i}$ sont presque invariables pour la martensite des trois aciers utilisés.

De cette première partie de l'étude, il se dégage qu'en plus de l'effet nocif de l'hydrogène sur la tendance à la rupture différée de la martensite, le carbone constitue un facteur important masquant les effets de la variation de teneur en nickel. Les résultats des essais dynamiques de traction jusqu'à rupture, illustrés par la figure 2, confirment les conclusions formulées dans le cas statique des ruptures différées. Trois séquences d'essais effectuées systématiquement sur nos trois nuances d'alliages mettent en relief l'action du vieillissement de 24 h à l'ambiante ou du revenu de 4 h à 100° par rapport à l'état récemment trempé. Une analyse préalable des structures n'a pas permis de déceler la moindre présence de carbures susceptibles de se former au cours du revenu ([14]).

L'influence du traitement thermomécanique a été étudié pour ces trois états martensitiques. Pour chaque état structural et pour chaque acier, nous avons déterminé les valeurs de σ_i (limite élastique) et de σ_R (résistance mécanique) en l'absence de toute trace d'hydrogène, pour servir de base de comparaison à l'étude. La vitesse de déformation au cours de la traction est toujours maintenue à $1{,}66.10^{-4}$/s. Les conditions de chargement cathodique sont strictement identiques à celles adoptées dans le cas des ruptures différées. Les indices de fragilisation $(K_f)_{\sigma_R}$ et $(K_f)_{\sigma_i}$ donnant le rapport des résistances mécaniques d'une même éprouvette avant et après chargement en hydrogène, soit (σ_R) et $(\sigma_{R(H)})$, sont indiqués sur le tableau ci-dessous, et tels que

$$(K_f)_{\sigma_R} = \frac{\sigma_{(R)H}}{\sigma_R} \quad \text{et} \quad (K_f)_{\sigma_i} = \frac{\sigma_{i(H)}}{\sigma_R}$$

Le traitement thermomécanique améliore, dans tous les cas, la résistance à la fragilisation par l'hydrogène. La présence du carbone la diminue

et le revenu l'améliore considérablement. Ces constatations nous permettent de supposer que les deux cas de rupture mettent en jeu un même mécanisme.

Nous pouvons donc conclure que l'hydrogène en présence du carbone interstitiel dans les aciers Fe-Ni-C fragilise la martensite aciculaire lors des essais de ruptures différées et prématurées. A cet effet, une hypothèse de l'interaction simultanée entre carbone-hydrogène d'une part, et entre ces atomes et les dislocations d'autre part, a été proposée.

TABLEAU

		TT		TTM	
État de la martensite	Nuance	$(K_f)_{\sigma_R}$	$(K_f)_{\sigma_i}$	$(K_f)_{\sigma_R}$	$(K_f)_{\sigma_i}$
Récemment trempée à −196°C.	A	0,40	0,09	0,52	0,13
	B	0,39	0,08	0,37	0,11
	C	0,27	0,07	0,29	0,10
Vieillie 24 h à l'ambiante....	A	0,41	–	0,60	–
	B	0,37	–	0,39	–
	C	0,30	–	0,33	–
Revenue 4 h à 100°C	A	0,84	–	0,98	0,85
	B	0,36	–	0,43	0,18
	C	0,30	–	0,33	0,11

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) L. Hyspecka, J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient, Rev. Mét.*, 64, n° 5, 1972, p. 362.
(2) A. Abdelhadi, L. Hyspecka et J. Galland, *Congrès international de l'Hydrogène dans les Métaux*, Ed. *Sciences et Industrie*, Paris, 29 mai-2 juin 1972, p. 267-271.
(3) P. R. Swann, *Corrosion*, 19, 1963, p. 103.
(4) L. Hyspecka, J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*. 266, série C, 1968, p. 348.
(5) L. Hyspecka, J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 68, juillet-août 1971, p. 471.
(6) L. Hyspecka, P. Pahuta et K. Mazanec, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 67, n° 2, 1970, p. 87-93.
(7) K. Mazanec et L. Hyspecka, *Rev. Mét.*, 63, n° 3, 1966, p. 217.
(8) E. Conophagos, L. Hyspecka, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 480.
(9) J. Galland, *Thèse*, Paris, 1968, C. N. R. S. n° A. O. 2487.
(10) Y. Tamura, H. Yoshimura, M. Ibaraki et M. Tagaya, *Trans. J. J. M.*, 5, 1964, p. 97.
(11) W. L. Wayman et G. C. Smith, *Met. Trans.*, mai 1970, p. 1189.
(12) A. C. Million, *Hydrogène dans les aciers et dans les joints soudés*, Dunod, Paris, 1972, p. 80.
(13) E. Conophagos, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1322.
(14) M. G. H. Wells, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 389.

École Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry*
et
Institut de Recherches V. Z. K. G.,
Ostrava, Tchécoslovaquie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la solution solide* CuI-HgS. *Mise en ordre d'une phase* $CuHg_2S_2I$. Note (*) de MM. **Bernard Mercey** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction en tube scellé de CuI et de HgS, on observe un domaine étendu de solution solide de type blende et pour la composition $CuHg_2S_2I$, une structure orthorhombique.

Dans les phases qui dérivent par substitution des composés à structure tétraédrique simple, blende ou wurtzite, les combinaisons présentant des anions de différentes charges [([1]), ([2])] sont nettement moins étudiées que celles présentant des cations de différentes espèces. Il est donc intéressant

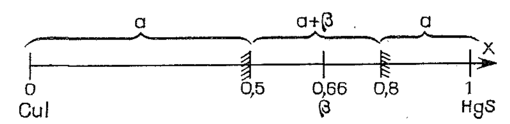


Fig. 1. — Phases obtenues en fonction de la composition.

de rechercher systématiquement de telles phases. Pour cela, une des méthodes les plus simples consiste à étudier les solutions solides obtenues par réaction entre des composés binaires de caractéristiques paramétriques voisines.

Le couple CuI-HgS présente un bon exemple de cette similitude de caractéristiques. En effet, la phase CuI, stable jusqu'à 360°C, est de type blende avec un paramètre $a = 6{,}051$ Å; le sulfure de mercure HgS peut présenter également une structure blende métastable, le paramètre de cette blende étant $a = 5{,}852$ Å.

Les réactions sont conduites en ampoule de verre scellée sous vide. Si la température de réaction dépasse 400°C, l'iodure de mercure HgI_2 apparaît toujours soit au sein du lingot, soit au sommet de l'ampoule suivant la position de cette dernière dans le gradient du four. Pour éviter cette formation et d'autres sublimations possibles, la température de la masse solide est maintenue entre 330 et 360°C, le reste de l'ampoule se trouvant à une température supérieure. Dans ces conditions, il y a conservation de la masse du solide. La réaction est totale en quelques heures; le refroidissement est toujours conduit lentement.

La figure 1 représente la nature des phases obtenues en fonction de la composition x HgS, $(1 - x)$ CuI.

La phase notée (α) est la solution solide attendue de type blende, elle couvre un domaine monophasé pour $0 < x < 0{,}5$ et pour $0{,}8 < x < 1$. Lorsque les manipulations sont effectuées entre 330 et 360°C, il n'apparaît

que les raies de la blende. Des recuits prolongés des composés obtenus n'ont pas permis de mettre en évidence de surstructure ni par diffraction de rayons X ni par microdiffraction des électrons, et ceci pour toutes les compositions du domaine. Il convient de remarquer comme on peut le voir sur la figure 2, que le paramètre a de la phase désordonnée s'écarte

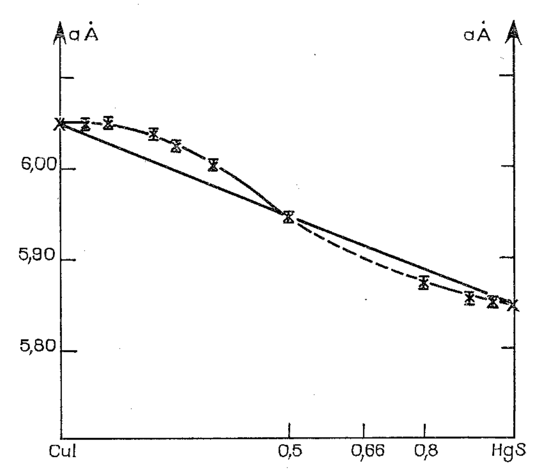


Fig. 2. — Position des points expérimentaux par rapport à la loi de Végard.

sensiblement de la loi de Végard; si on appelle a_v le paramètre théorique donné par la loi de Végard :

$$\text{pour } x < 0{,}5, \quad \text{on a} \quad a - a_v > 0;$$
$$\text{» } x > 0{,}5, \quad \text{»} \quad a - a_v < 0.$$

Par réaction à 350°C pendant 48 h de la phase $CuI_{0,05}HgS_{0,95}$ la forme blende n'est pas entièrement stabilisée, les raies du cinnabre vermillon apparaissent encore; nous avons pu cristalliser une forme blende par chauffage à 380°C pendant 24 h.

Les produits obtenus sont tous noirs pour les compositions $x > 0{,}1$. Pour les compositions inférieures, les produits deviennent brun violet ($x = 0{,}1$), puis violet ($x = 0{,}05$).

La phase notée (β) apparaît pure pour la composition $x = 2/3$, ceci correspondant à la formule $CuHg_2S_2I$. Son diagramme de diffraction a pu être indexé dans une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 7{,}23\ \text{Å}, \qquad b = 12{,}59\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}83\ \text{Å}.$$

Cette indexation a été confirmée par diffraction électronique, le réseau de taches fortes obtenu pouvant être indexé à partir des paramètres ci-dessus, aucune réflexion faible n'indiquant la présence d'une surstructure possible.

La densité mesurée est $d = 6,99$, ce qui correspond à 4 motifs [CuI, 2 (HgS)] par maille, la densité théorique dans cette hypothèse étant $d = 7,00$.

Les conditions d'extinction observées semblent correspondre à deux groupes d'espaces possibles : le groupe $C\,m\,c\,2_1$ (n° 36), ou le groupe $C\,m\,c\,m$ (n° 63). Il convient de remarquer que, bien que ne semblant pas présenter d'isotypie avec une blende ou une wurtzite, la phase β possède des paramètres étroitement reliés à ceux de la wurtzite. On constate en effet que

$$\frac{a}{\sqrt{3}} = 4{,}17\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \frac{b}{3} = 4{,}19\ \text{Å},$$

ces deux valeurs pratiquement identiques étant classiques pour les paramètres d'une structure pseudo-hexagonale proche d'une wurtzite; la valeur c correspondant au c de la wurtzite. Sachant que $a_{\text{wurtzite}} = (\sqrt{2}/2)\, a_{\text{blende}}$ et que $c_{\text{wurtzite}} = 2\, a/\sqrt{3}$ à partir des paramètres a, b, c, on peut calculer les paramètres de la blende équivalente pour $x = 0,66$. On obtient respectivement : 5,90, 5,92 et 5,93 Å. Les valeurs obtenues sont très voisines, la valeur moyenne étant 5,91 Å. On constate que ce point moyen vient se placer pratiquement sur la courbe extrapolée de variation des paramètres de la blende en fonction de la composition. Dans ce cas le groupe $C\,m\,c\,m$ n° 63 serait à éliminer.

Dans un but d'étude comparative, nous étudions actuellement les systèmes CuX-HgM (avec X = I, Br, Cl; M = S, Se, Te).

(*) Séance du 28 mai 1973.

(1) L. Suchow et G. R. Pond, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 240.

(2) Yu. I. Rodionov, V. R. Klokman et K. G. Myakishev, *Zh. Neorg. Khim.*, 17 (3), 1972, p. 846; *Russian J. Inorg. Chem.*, 17 (3), 1972, p. 440.

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention, structure et composition d'un oxyhydroxyde de gallium III :* GaOOH. Note (*) de MM. **Pierre Vitse, Jean Galy** et **Antoine Potier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxyhydroxyde de gallium : GaOOH a été synthétisé sous une nouvelle forme allotropique. Cette variété cristallise dans le système orthorhombique groupe spatial F *d d d*. Les paramètres sont : $a = 10{,}140$ Å, $b = 8{,}321$ Å et $c = 7{,}010$ Å. Le gallium III, à la coordinance 6, est inséré entre des feuillets compacts d'oxygène parallèles au plan (100). Les prismes GaO_6 à base triangulaire sont distordus.

Dans le cadre général des recherches effectuées à Montpellier sur le système de trichlorure de gallium-gallium, étudié par Dumas ([1]), il nous avait paru intéressant d'effectuer une étude radiocristallographique approfondie du composé original : Ga_3Cl_7, préparé par synthèse directe entre le gallium et son trichlorure. Le gallium commercial, de pureté 3 N, était utilisé après lavage à l'acide nitrique et chlorhydrique. Le trichlorure de gallium avait subi une fusion de zone. Les mélanges $GaCl_3$-Ga étaient effectués en atmosphère sèche et inerte. Après homogénéisation du mélange, celui-ci était introduit dans un tube scellé sous vide, puis traité à 180°C pendant une dizaine d'heures. Une analyse radiocristallographique sur poudre montrait alors que la réaction était complète et que le produit obtenu était bien Ga_3Cl_7.

Cependant, lors de l'étude au microscope du produit de réaction nous avons pu isoler un monocristal dont l'aspect tranchait sur celui des autres cristaux. Ce monocristal se présentait sous forme d'un petit bloc transparent dont la plus grande dimension était de l'ordre de 0,12 mm. Sa composition pouvait difficilement être établie analytiquement. Nous avons entrepris une étude radiocristallographique approfondie en vue de déterminer sa structure cristalline, qui pouvait nous donner de façon certaine sa formulation.

Les diagrammes de Laue ont montré que cette phase cristallise dans le système orthorhombique. Un diagramme de cristal tournant suivant l'axe cristallographique O*y*, puis les diagrammes de Weissenberg ont permis de déterminer les paramètres approchés *a*, *b* et *c* de la maille orthorhombique : $a = 10{,}1$ Å, $b = 7{,}2$ Å, $c = 6{,}9$ Å. Les règles d'existence pour les diverses réflexions $h\,k\,l$ répondent aux conditions : $h\,k\,l : h + k,\ k + l,\ (h + l) = 2\,n$; $0\,k\,l : k + l = 4\,n$; $h\,0\,l : h + l = 4\,n$; $h\,k\,0 : h + k = 4\,n$. Le mode de réseau est donc faces centrées et le groupe spatial F *d d d*.

Le monocristal a ensuite été placé sur un diffractomètre automatique « Nonius CAD 3 » (radiation Mo K_α). Les paramètres ont été affinés : $a = 10{,}140 \pm 0{,}004$ Å, $b = 8{,}321 \pm 0{,}004$ Å, $c = 7{,}010 \pm 0{,}003$ Å.

Les intensités de 1040 réflexions indépendantes ont été mesurées en utilisant un mode de balayage en $\theta/2\,\theta$. La déconvolution de la fonction

de Patterson P (u, v, w) permet de relever un seul ensemble de vecteurs correspondant à un atome lourd. Nous avons donc placé un atome de gallium en position 16 (f), 1/8, y, 1/8 avec $y = 0{,}32$ (origine de la maille en $\bar{1}$; groupe spatial F $d\ d\ d$; n° 70, page 162 des *Tables internationales*).

Un calcul des facteurs de structure, suivi de deux cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés conduit déjà au facteur de reliabilité R relativement bas : R = 0,145. Utilisant la méthode de l'atome lourd, une carte de Fourier tridimensionnelle (x, y, z) a été calculée. Deux amas de densité électronique apparaissent alors dans les sites : 16, (d), 1/2, 1/2, 1/2 et 16 (e), x, 1/8, 1/8 avec $x = 0{,}26$.

Des considérations géométriques (distances de ces amas au gallium et distances entre eux-mêmes) laissaient penser qu'il s'agissait d'atomes d'oxygène et qu'il nous fallait exclure, pour des raisons d'encombrement stérique la présence d'atomes de chlore.

Les calculs ont alors été poursuivis en introduisant deux atomes d'oxygène O_1 et O_2 dans ces sites. Le facteur de reliabilité, après quelques cycles d'affinement, diminue jusqu'à la valeur R = 0,070, confirmant ainsi le bien-fondé de nos hypothèses.

TABLEAU I

	X	Y	Z	B (Å²)	Position
Ga	1/8	0,3258	1/8	0,40	16 (f)
O_1	0,2624	1/8	1/8	1,60	16 (e)
O_2	1/4	1/2	1/4	1,20	16 (d)

TABLEAU II

Ga—Ga' = 3,60 Å	$O_1\ O_{11}$ = 2,73 Å	$O_1\ O_{12}$ = 2,54 Å
Ga—O_1 = 2,18	$O_1\ O_2$ = 3,24	$O_2\ O_{13}$ = 2,77
Ga—O_{11} = 2,13	$O_{11}O_2$ = 2,83	$O_{11}O_{21}$ = 2,77
Ga—O_2 = 2,12	$O_{12}O_{13}$ = 2,73	$O_1\ O_{13}$ = 3,71
Ga—O_{12} = 2,18	$O_{12}O_{21}$ = 3,24	$O_2\ O_{21}$ = 3,08
Ga—O_{13} = 2,13	$O_{21}O_{13}$ = 2,83	$O_{11}O_{12}$ = 3,72
Ga—O_{21} = 2,21		

La formulation raisonnable de cette phase qui en découle tout naturellement est GaOOH, le gallium présent étant au degré d'oxydation III.

Dans le tableau I sont groupées les positions des atomes de gallium et d'oxygène. Les valeurs des principales distances interatomiques sont données dans le tableau II.

La structure en projection sur le plan (001) est représentée sur la figure 1. Elle consiste en des plans compacts d'oxygène parallèle au plan (100) entre lesquels s'insèrent les atomes de gallium. Le gallium se trouve en coordinance 6 au centre d'un prisme trigonal distordu. La distorsion du

prisme correspond au pivotement autour de la direction $O_1 O_{12}$ de l'une des bases triangulaires $O_{12} O_{13} O_{21}$ par rapport à l'autre $O_1 O_{11} O_2$ ($O_1 O_{12}$ est perpendiculaire aux bases du prisme) (*fig.* 2).

Ces prismes [GaO_6] distordus, sont groupés par deux par l'intermédiaire d'une arête commune formant des groupes [Ga_2O_{10}]. Ces groupes s'associent

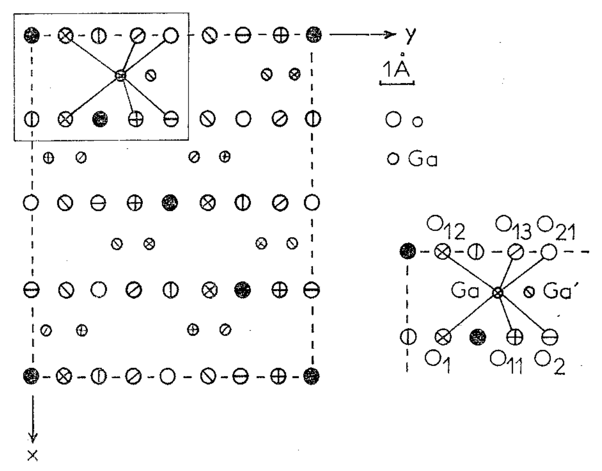


Fig. 1. — Les côtes *z* des atomes sont représentées par les symboles suivants:

○ = 0; ⊗ = $\frac{1}{8}$; ⊖ = $\frac{1}{4}$; ⊘ = $\frac{3}{8}$; ● = $\frac{1}{2}$; ⦸ = $\frac{5}{8}$; ⦶ = $\frac{2}{4}$; ⊕ = $\frac{7}{8}$.

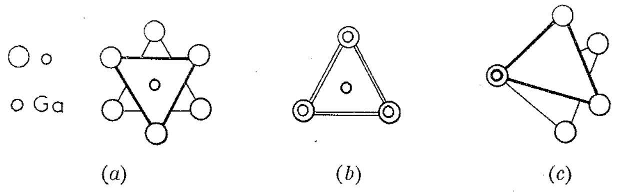


Fig. 2. — Projections d'un antiprisme trigonal (*a*), d'un prisme trigonal (*b*) du prisme distordu GaO_6 (*c*).

entre eux par arêtes et sommets communs pour former le réseau tridimensionnel de GaOOH.

Des travaux sont en cours afin de préciser, dans la mesure du possible, la position des atomes d'hydrogène. D'ores et déjà, on peut cependant annoncer que le cristal obtenu lors de la réaction Ga + $GaCl_3$ est bien un oxyhydroxyde de gallium III, de structure inédite. On peut penser que quelques traces d'eau, présentes lors de l'introduction du gallium et du trichlorure de gallium dans le tube, sont à l'origine de cette synthèse inattendue.

Les résultats de cette étude sont à comparer à ceux obtenus par E. Schwarzm et H. Spare (2), par W. Hoppe (3) et par R. Busing et H. Lévy (4). Ces auteurs ont déterminé, à partir de spectres Debye-

Scherrer, le groupe d'espace et les paramètres cristallins d'une phase GaOOH. Elle serait orthorhombique, et cristalliserait dans le groupe D_{2h}^{16}, P *b n m*. Une analogie avec les deux composés AlOH α et β, type diaspore et boehmite peut être envisagée. Il en est de même avec le composé InOF.

Il semble donc que l'oxyhydroxyde de gallium existe sous deux variétés allotropiques. Des études approfondies sont en cours, elles feront l'objet d'une publication dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) Y. Dumas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1969, p. 2634.
(2) E. Schwarzm et H. Spare, *Z. Naturfursch.*, 24 *b*, 1969, p. 8.
(3) W. Hoppe et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 350.
(4) W. R. Busing et H. A. Lévy, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 798.

Laboratoire des Acides minéraux,
associé au C. N. R. S. n° 79,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier*
et
Laboratoire
de Chimie minérale structurale,
Université de Bordeaux I,
cours de la Libération,
33400 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Phases* $M_{0,50}NbSe_2$ (M = Ti, V, Cr) *et structure de* $Cr_{0,50}NbSe_2$. Note (*) de MM. **Alain Meerschaut** et **Jean Rouxel**, transmise par M. Georges Champetier.

Les phases $M_{0,50}NbSe_2$ (M = Ti, V, Cr) n'appartiennent pas à la solution solide M_xNbSe_2, forme 2 *s*, dont la limite supérieure correspond à $x = 0{,}33$. De symétrie monoclinique, elles correspondent à un environnement octaédrique déformé à la fois du chrome et du niobium. Les polyèdres de coordination du niobium forment des couches gaufrées successives. L'ensemble est assimilable à un modèle NiAs distordu et lacunaire.

Des phases M_xNbS_2 ou M_xNbSe_2 avec M = élément 3 *d*, ont été signalées par J. M. Van den Berg [(1), (2)], B. Van Laar et J. W. Ijdo (3) : elles correspondent à l'occupation par l'élément M de sites octaédriques entre feuillets prismatiques [NbX_2] successifs selon un modèle NbS_2 (2 *s*). Les états ordonnés correspondant aux valeurs particulières $x = 0{,}25$ et $x = 0{,}33$ ont fait l'objet de divers travaux [(4), (5)].

Une étude systématique en fonction de *x* des systèmes M_xNbS_2 nous a permis de situer la teneur supérieure en inséré à la valeur $x = 0{,}50$; par ailleurs, la solution solide de type 2 *s* est précédée pour les faibles valeurs de *x* de phases M_xNbS_2 se référant à un modèle 3 *s* (6).

Pour les phases M_xNbSe_2, la limite supérieure de la solution solide de type 2 *s* se situe à 0,33. L'insertion dans un séléniure lamellaire s'étend sur un domaine plus restreint que dans le cas du sulfure isotype. Ce résultat correspond peut-être au fait que la « lacune de Van der Waals » est plus restreinte dans le séléniure que dans le sulfure, il s'accorde en tout cas avec les résultats de Selte et Kjekshus (7) et de Kadijk et Jellinek (8) sur les formes non stœchiométriques $Nb_{1+x}S_2$ ($x = 0$; 0,45) et $Nb_{1+x}Se_2$ ($x = 0$; 0,29).

Les produits $M_{0,50}NbSe_2$ mentionnés antérieurement [(2), (9)] étaient en fait des cristaux $M_{0,50}NbSe_2$ issus d'une poudre $M_{0,50}NbSe_2$ et la structure avancée pour $Cr_{0,50}NbSe_2$ est incorrecte (9). Cependant des phases $M_{0,50}NbSe_2$ existent : les courbes exprimant la densité en fonction de *x* présentent une cassure pour cette valeur et les diagrammes X font apparaître un nouveau jeu de raies. Des cristaux utilisables en radiocristallographie ont été obtenus par transport sous iode pour $Cr_{0,50}NbSe_2$, $V_{0,50}NbSe_2$ et $Ti_{0,50}NbSe_2$. Nous n'avons pu préparer à ce jour de telles phases dans le cas de M = Mn, Fe, Co, Ni. Leur composition a été vérifiée chimiquement et à la sonde de Castaing. La maille est de symétrie monoclinique (tableau I).

TABLEAU I

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β
$Ti_{0,50}NbSe_2$	14,10 ± 0,01	3,495 ± 0,005	6,309 ± 0,007	118°24′ ± 10′
$V_{0,50}NbSe_2$	14,03 ± 0,01	3,500 ± 0,005	6,292 ± 0,007	118°35′ ± 10′
$Cr_{0,50}NbSe_2$	14,05 ± 0,01	3,490 ± 0,005	6,291 ± 0,007	118°45′ ± 10′

Les densités mesurées impliquent la présence de deux motifs par maille (ex. $d_{calc} = 6{,}83$ et $d_{obs} = 6{,}70$ pour $Cr_{0,50}NbSe_2$).

La structure de $Cr_{0,50}NbSe_2$ a été déterminée.

L'examen des indices de Miller attribués aux différentes réflexions nous permet de relever la condition d'existence $h+k = 2n$: le groupe de Laüe étant $2/m$, les groupes spatiaux possibles sont alors : C 2, C m, C $2/m$.

TABLEAU II

Coordonnées atomiques réduites

		x	$\sigma(x)$	y	z	$\sigma(z)$
2 a	Nb_{11}	0,0775	0,0002	0	0,2334	0,0004
	Nb_{21}	0,5625	0,0003	0	0,8439	0,0005
	Se_{11}	0,7207	0,0003	0	0,2778	0,0005
	Se_{21}	0,4575	0,0003	0	0,3316	0,0005
	Se_{31}	0,1869	0,0003	0	0,7396	0,0005
	Se_{41}	0,9226	0,0003	0	0,7900	0,0005
	Cr_{11}	0,8221	0,0017	0	0,0380	0,0030

TABLEAU III

Facteurs d'agitation thermique ($\times 10^2$)

	(B)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Nb_{11}	17	0,09	0,61	0,12	0,0	0,06	0,0
Nb_{21}	55	0,07	1,00	0,37	0,0	0,07	0,0
Se_{11}	52	0,10	1,03	0,53	0,0	0,15	0,0
Se_{21}	42	0,07	0,76	0,30	0,0	0,07	0,0
Se_{31}	31	0,06	0,64	0,30	0,0	0,10	0,0
Se_{41}	35	0,05	0,67	0,27	0,0	0,06	0,0
Cr_{11}	66	0,14	1,06	0,49	0,0	0,10	0,0

TABLEAU IV

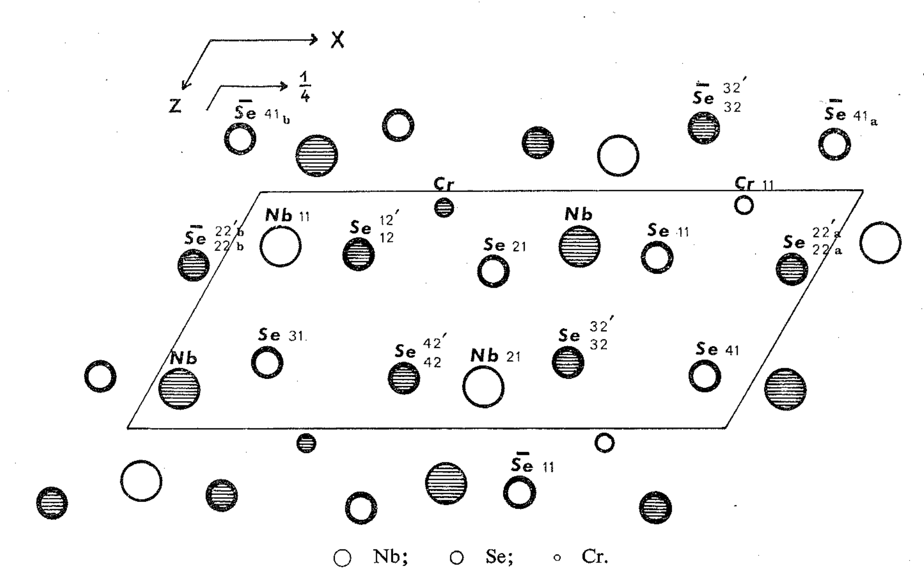
Distances interatomiques par octaèdre (en Å)

Nb_{11}—Se_{12}	2,577 (4)	Nb_{21}—Se_{32}	2,765 (6)	Cr_{11}—Se_{22_a}	2,59 (4)
Nb_{11}—$Se_{12'}$	2,577 (4)	Nb_{21}—$Se_{32'}$	2,765 (6)	Cr_{11}—Se_{22_a}	2,59 (4)
Nb_{11}—$\overline{Se}_{22_b}$	2,700 (6)	Nb_{21}—Se_{42}	2,529 (4)	Cr_{11}—$\overline{Se}_{32}$	2,59 (2)
Nb_{11}—$\overline{Se}_{22_b}$	2,700 (6)	Nb_{21}—$Se_{42'}$	2,529 (4)	Cr_{11}—$\overline{Se}_{32'}$	2,59 (2)
Nb_{11}—Se_{31}	2,795 (7)	Nb_{21}—Se_{21}	2,830 (8)	Cr_{11}—Se_{11}	2,53 (2)
Nb_{11}—$\overline{Se}_{41_b}$	2,589 (6)	Nb_{21}—$\overline{Se}_{11}$	2,564 (6)	Cr_{11}—$\overline{Se}_{41_a}$	2,57 (2)

L'enregistrement des différentes réflexions $h\ k\ l$ a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique « Nonius CAD 3 », en utilisant un balayage de type $\theta - 2\theta$ et pour un domaine de θ compris entre 4 et 45° : 1610 réflexions ont ainsi été mesurées. Après élimination des réflexions pour lesquelles $\sigma(I) < 2{,}50$, et introduction des tests de rejet classiques, 570 réflexions indépendantes non nulles sont conservées.

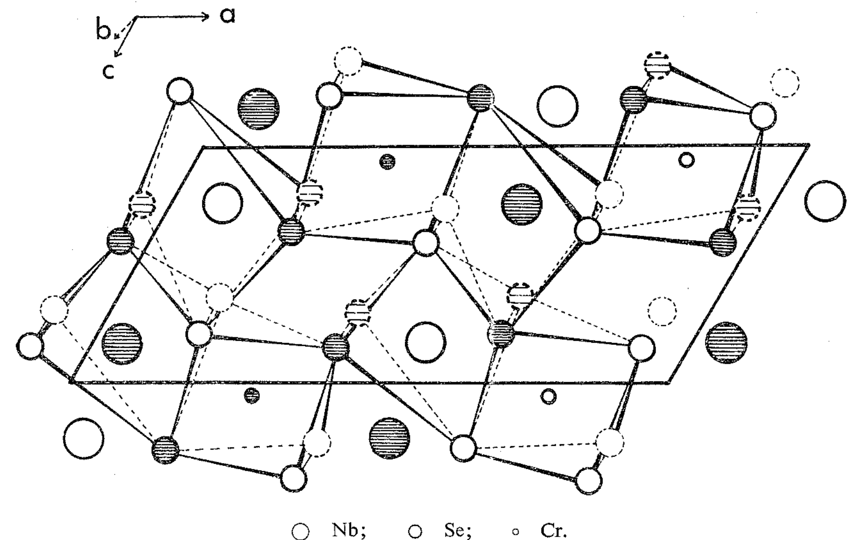
Les calculs préliminaires effectués à partir des premières hypothèses déduites de la Patterson tridimensionnelle nous ont conduit à choisir le groupe spatial C m. Les facteurs de diffusion atomique f_{Nb}, f_{Se}, f_{Cr} sont extraits de Tables Internationales de cristallographie [10].

L'affinement complet de la structure a été conduit sur « IBM 370-165 » en utilisant le programme de W. R. Busing, K. Martin et H. A. Lévy [11]. Le facteur de reliabilité



○ Nb; ○ Se; ∘ Cr.

Fig. 1. — Structure de $Cr_{0,50}NbSe_2$ projetée sur le plan xOz.
atomes en cote $\pm$ 1/2 selon y.



○ Nb; ○ Se; ∘ Cr.

Fig. 2. — Représentation schématique de la succession selon a des couches octaèdres distordus.

ainsi obtenu après 9 cycles d'affinement est $R = 0{,}052$. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans les tableaux II, III. Le tableau IV résume les distances métal-sélénium dans les divers octaèdres.

La figure 1 représente une projection de la structure sur le plan xOz. L'édifice est assimilable à un modèle NiAs distordu et lacunaire : chrome et niobium occupent le centre

d'octaèdres séléniés déformés. Les polyèdres de coordination du niobium forment des couches gaufrées qui se succèdent dans la direction *a* (représentation schématique de la figure 2). Le chrome n'occupe qu'un site « octaédrique » sur deux. Ce modèle est à rapprocher du type $Nb_{1-x}S$ étudié par Kadijk et Jellinek [12] : dans ce cas le niobium occupe totalement les deux types de positions métalliques et la maille, orthorhombique, ne se distingue alors d'un édifice orthohexagonal de type NiAs que par de faibles déplacements des atomes métalliques.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) J. M. VAN DEN BERG et P. COSSEE, *Inorg. Chim. Act.*, 2, 1968, p. 143-148.
(2) J. M. VAN DEN BERG et M. ROBBINS, *J. Solid State Chemistry*, 1, 1970, p. 134-137.
(3) B. VAN LAAR et D. J. W. IJDO, *Acta Crsyt.*, B, 25, 1969, p. 993.
(4) J. ROUXEL, A. LEBLANC et A. ROYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1971, p. 2019-2022.
(5) K. G. VERHOEVEN, *Thèse*, Leiden, The Netherlands.
(6) A. ROYER, A. LEBLANC-SOREAU et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1024.
(7) K. SELTE et A. KJEKSHUS, *Acta Chemica Scandinavia*, 18, 1964, p. 697-706.
(8) KADIJK et JELLINEK, *Thèse*, Groningen, The Netherlands.
(9) A. MEERSCHAUT, M. SPIESSER et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 45.
(10) *International Tables for X-Ray crystallography*, The Kynock Press Birmingham.
(11) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LÉVY, 1962, Oak Ridge National Laboratory.
(12) F. KADIJK et F. JELLINEK, *J. Less Common Metals*, 19, 1969, p. 421-430.

Laboratoire de Chimie minérale A,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés des acides β-thiényl et β-séléniényl propénoïques.* Note (*) de MM. **Bernard Capron**, **Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

Les acides β-thiényl et β-séléniényl propénoïques sont obtenus par réaction de Wittig appliquée aux formylthiophènes et sélénophènes diversement substitués. Ils conduisent par traitement au chlorure de thionyle à des thiéno- et sélénolo-thiophènes chlorés. Ils permettent d'accéder aux acides propanoïques par hydrogénation de la double liaison éthylénique à l'aide du diimide. L'acide β-séléniényl-3 propanoïque est le point de départ de la synthèse de l'oxo-6 cyclopentano-[*b*] sélénophène.

Nous avons fait réagir en milieu basique des formylthiophènes et des formylsélénophènes sur l'ylure obtenu à partir du bromacétate d'éthyle et du triéthylphosphite. Nous préparons ainsi les esters éthyléniques I.

Cette synthèse s'effectue avec un bon rendement et fournit l'isomère *trans* comme le montrent les spectres de RMN.

Par saponification de ces esters on prépare les acides propénoïques correspondants :

R–(C₄H₂X)–CHO —[EtOOC–CH$_2$–P(O)(OEt)$_2$ / NaH]→ R–(C₄H₂X)–CH=CH–COOEt (I) → R'–(C₄H₂X)–CH=CH–COOH (II)

X = S, Se
R = H, Br, CH(OEt)$_2$
R' = H, Br, CHO

Le rendement global de cette séquence est de l'ordre de 70 %.

Notons qu'à partir des dialdéhydes nous avons, par le même processus, isolé les diacides éthyléniques III :

HOOC–HC=HC–(C₄H₂X)–CH=CH–COOH

III

La réduction sélective de la double liaison par le diimide [1] s'effectue aisément sur les composés I non substitués, et nous synthétisons les composés V caractérisés par leurs spectres de RMN :

(C₄H₃X)–CH=CH–COOEt —[NH=NH]→ (C₄H₃X)–CH$_2$–CH$_2$–COOEt (IV) —[1) OH$^-$; 2) H$_3$O$^+$]→ (C₄H₃X)–CH$_2$–CH$_2$–COOH (V)

X = S, Se

Nous avons essayé de cycliser les acides propanoïques de la série du sélénophène par l'acide polyphosphorique et par réaction de Friedel et

TABLEAU

Spectres de RMN des esters I ($CDCl_3$) (Réf. TMS)

X	(*) Position Fonction ester	δ (10^{-6}) Protons éthyléniques *a*	*b*	δ (10^{-6}) Protons du cycle Positions 2	3	4	5	Couplages (Hz)
S	2 ; $É_{0,2}$ 105°C	6,20	7,77	–	7,23	7,10	7,31	$J_{a-b} = 16$; $J_{4-5} = 4,6$; $J_{3-5} = 1,0$; $J_{3-4} = 3,3$
S	3 ; $E_{0,3}$ 105°C	6,27	7,74	7,35	–	7,31	7,50	$J_{a-b} = 16$; $J_{4-5} = 4,3$; $J_{2-5} = 2,0$; $J_{2-4} = 0,9$
Se	2 ; $É_{0,2}$ 95°C	6,07	7,74	–	7,29	7,17	7,98	$J_{a-b} = 15$; $J_{4-5} = 5,3$; $J_{3-4} = 3,5$; $J_{3-5} = 1,1$
Se	3 ; $É_{0,4}$ 106°C	6,31	7,95	7,60	–	7,60	8,04	$J_{a-b} = 16$; $J_{4-5} = 5,3$; $J_{2-5} = 2,3$; $J_{2-4} = 1,0$
S	3 ; $É_{0,7}$ 128°C	6,03	7,72	7,25	–	Br	7,25	$J_{a-b} = 16$
S	3 ; $É_1$ 180°C	6,38	7,92	7,78	–	—CH(OEt)$_2$	7,78	$J_{a-b} = 16$
S	3 ; $É_1$ 185°C	6,22	7,68	7,29	–	7,45	—CH(OEt)$_2$	$J_{a-b} = 16$; $J_{2-4} = 1,1$

(*) R—[cycle à X]—CH=CH—COOEt (CH *b*, CH *a*)

Crafts interne sur le chlorure d'acide correspondant. Les oxocyclopentano-[*b*] thiophènes homologues ont déjà été décrits [(2), (3)].

Seul l'oxo-6 cyclopentano-[*b*] sélénophène est ainsi préparé et caractérisé par son spectre de RMN (solvant $CDCl_3$) :

$$\delta_{CH_2} = 2{,}96.10^{-6}, \quad \delta_{H_4} = 7{,}26.10^{-6}, \quad \delta_{H_5} = 8{,}58.10^{-6}, \quad J_{4-5} = 5{,}3 \text{ Hz}.$$

Le traitement des acides propénoïques II par le chlorure de thionyle en présence de pyridine, fournit des hétérocycles à noyaux condensés chlorés. La réaction décrite par Krubsack et Higa (4) a été récemment appliquée aux acides β-thiényl-2 propénoïques diversement substitués

en position 5 [4]. Nous l'avons étendue aux acides β-thiényl-3 propénoïques, à leurs homologues sélénophéniques ainsi qu'aux diacides III.

CH=CH−COOH, R, S, R=H, CHO — $SOCl_2$, Pyridine → Cl, R, COCl, S, S, VII — HOH → Cl, R, COOH, S, S, VIII

Composé VIII (R = H) : F 245°C.
RMN (solvant DMSO) :

$$\delta_{H_4} = 7{,}38.10^{-6}, \quad \delta_{H_5} = 7{,}88.10^{-6}, \quad J_{4-5} = 5{,}3 \text{ Hz}.$$

Par action de l'ammoniac sur VII (R = H) on isole l'amide IX (R = H), F 180°C. De même, par traitement de VII (R = CHO) par l'alcool éthylique, nous avons synthétisé l'ester X (R = CHO).
F 145°C, spectre de RMN (solvant DMSO) :

$$\delta_{H_4} = 8{,}25.10^{-6}, \quad \delta_{ald} = 10{,}08.10^{-6}.$$

La décarboxylation par le cuivre dans la quinoléine de l'acide VIII (R = CHO) conduit au chloro-4 formyl-2 thiéno-[2.3-*b*] thiophène XI.
La structure de cet aldéhyde est vérifiée par son spectre de RMN (solvant $CDCl_3$) :

$$\delta_{H_3} = 7{,}78.10^{-6}, \quad \delta_{H_5} = 7{,}20.10^{-6}, \quad \delta_{H_{ald}} = 9{,}92.10^{-6}.$$

Wright [5] a montré que l'acide β-thiényl-2 propénoïque conduit aux chlorures d'acides XII et XIII (X = S).

S, COCl, Cl, S, XII — S, COCl, Cl, X, Cl, XIII X=S,Se

En série sélénophénique nous n'isolons que le dérivé XIII (X = Se). Il est caractérisé par son ester méthylique XIV (X = Se), F 51°C. Spectre de RMN (solvant $CDCl_3$) :

$$\delta_{H_6} = 8{,}40.10^{-6} \quad \delta_{H(CH_3)} = 3{,}91.10^{-6}.$$

Le chlorure d'acide XII par hydrolyse puis décarboxylation donne le chloro-3 thiéno-[3.2-*b*] thiophène XV.
C'est un liquide caractérisé par son spectre de RMN (solvant $CDCl_3$) :

$$\delta_{H_2} = 7{,}17.10^{-6}, \quad \delta_{H_5} = 7{,}42.10^{-6}, \quad \delta_{H_6} = 7{,}20.10^{-6};$$
$$J_{5-6} = 5{,}1 \text{ Hz}, \quad J_{2-5} = 1{,}5, \quad J_{2-6} = 0{,}2.$$

Ce spectre est en accord avec celui de l'homologue bromé étudié par Bugge [6].

La cyclisation du diacide thiophénique III dérivé du diformyl-2.5 thiophène conduit au diacide XVI.

HOOC–HC=HC–(thiophène)–CH=CH–COOH $\xrightarrow[\text{Pyridine}]{SOCl_2}$ [ClOC ... COCl, Cl ... Cl]

III 2,5

HOH

HOOC ... COOH, Cl ... Cl

XVI

XVI F = 290°C

A tous les composés décrits correspondent des analyses élémentaires satisfaisantes.

Notre travail se poursuit par une étude systématique de la réaction de cyclisation des acides propénoïques obtenus à partir d'hétérocycles mono- et polycarbonylés diversement substitués.

(*) Séance du 21 mai 1973.

(1) J. M. Hoffman Jr et R. H. Schlessinger, *J. Chem. Soc.*, D, 20, 1971, p. 1245.
(2) J. Sam et A. C. Thompson, *J. Pharm. Sci.*, 52, 1963, p. 898.
(3) P. Cagniant, G. Merle et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1970, p. 32.
(4) A. J. Krubsack et T. Higa, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5149.
(5) W. B. Wright Jr, *J. Heterocycl. Chem.*, 9, (4), 1972, p. 879.
(6) A. Bugge, B. Gestblom et O. Hartmann, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 105.

Laboratoire de Chimie organique,
« hétérocycles »,
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux chloro* [1] *benzofuro-*[2.3-*d*] *pyridazines*. Note (*) de MM. **Max Robba** et **Michel Cugnon de Sevricourt**, transmise par M. Georges Champetier.

Les benzologues des furopyridazines n'ont fait jusqu'ici l'objet que de rares travaux et les seuls dérivés connus se rattachent à la [1]-benzofuro-[2.3-*d*] pyridazine **1** : benzofuropyridazinedione par exemple et ses dérivés aminé ou nitré en 8 synthétisés par Huntress et Hearon [(1), (2)]. Dans le cadre de travaux réalisés sur les benzologues des furo- et des thiénodiazines nous avons abordé l'étude des [1]-benzofuro-[2.3-*d*] pyridazines. Une méthode usuelle d'accès aux phtalazines consiste en une cyclisation bimoléculaire de l'hydrazine avec des dérivés orthodicarbonylés. Nous l'avons mise en œuvre dans la synthèse des benzofuropyridazines en engageant des benzofurannes orthodicarbonylés (3).

La cyclisation du carboxy-3 formyl-2 benzofuranne avec l'hydrazine, qui est réalisée dans l'éthanol au reflux, donne la benzofuropyridazone **2**, F > 300° (éthanol absolu), sublimable à 280° sous 0,05 mm, spectre infrarouge, ν (CO) = 1660 cm^{-1} qui est chlorodéshydroxylée avec l'oxychlorure de phosphore en chloro-1 benzofuropyridazine **3**, F 157° (acétone), sublimable à 160° sous 0,05 mm.

La dihydro-3.4 oxo-4 benzofuropyridazine **4** isomère est accessible par cyclisation de l'hydrazine avec le carbéthoxy-2 formyl-3 benzofuranne, F > 300° (éthanol absolu); spectre infrarouge, ν (CO) = 1670 cm^{-1}, ν (NH) = 3 430 et 3 140 cm^{-1}. Le carbéthoxy-2 formyl-3 benzofuranne a pu être préparé par la méthode de Sommelet à partir du carbéthoxy-2 méthyl-3 benzofuranne (3). Cependant la transformation du dérivé bromométhylé intermédiaire en aldéhyde-ester ne donne pas de rendements suffisants. Une synthèse indirecte de la benzofuropyridazone **4** a donc été mise au point : le bromométhyl-3 carbéthoxy-2 benzofuranne est cyclisé avec l'hydrazine en tétrahydrobenzofuropyridazone **5**, F 296° (éthanol absolu), sublimable à 230° sous 0,05 mm; spectre infrarouge, ν (CO) = 1675 cm^{-1}, ν (NH) = 3 220 cm^{-1}; spectre de RMN (DMSO) : CH_2 à $4{,}21.10^{-6}$, NH à 5,76 et $9{,}03.10^{-6}$, H 6, 7, 8, 9 à $7{,}60.10^{-6}$. L'oxydation du dérivé **5** en benzofuropyridazone **4** est réalisable avec l'oxygène en milieu alcalin, par chlorodéshydroxylation avec l'oxychlorure de phosphore on aboutit ensuite à la chlorobenzofuropyridazine **6**, F 198° (éther éthylique).

Le même procédé appliqué à la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 benzofuropyridazine (1) autorise l'accès à l'hétérocycle fondamental : la dichloro-1.4 benzofuropyridazine **7**, F 227° (acétone) peut en effet être déshalogénée par hydrogénation catalytique (palladium à 5 % sur charbon) à la pression et à la température ordinaires en benzofuropyridazine **1**, F 148° (acétone) sublimable à 170° sous 0,05 mm.

La benzofuropyridazone **4** se prête aux réactions de substitution électrophile. Avec le mélange sulfonitrique à 0° on nitre le cycle benzénique pour obtenir un dérivé dont la structure exacte sera confirmée ultérieurement et qui est probablement la dihydro-3.4 nitro-8 oxo-4 benzofuropyridazine, F > 300° (diméthylformamide); spectre infrarouge, ν (CO) = 1 730 cm^{-1}, ν (NH) = 3 190 cm^{-1}.

En vue d'une étude en RMN, ce dérivé très peu soluble a été transformé en chloro-4 nitro-8 benzofuropyridazine, F 233° (éther+acétone), spectre de RMN ($CDCl_3$) : δ à $8{,}0.10^{-6}$ (H 6), $8{,}69.10^{-6}$ (H 7), $9{,}10.10^{-6}$ (H 9) et $9{,}91.10^{-6}$ (H 1); J (H 6-H 7) = 9,16 Hz, J (H 7-H 9) = 2,40 Hz et J (H 6-H 9) = 0,62 Hz. Ce spectre révèle au niveau de l'homocycle un système ABX analogue à celui de la nitro-8 benzofuropyridazinedione ([2]) ainsi qu'à celui de nitro-8 benzothiénopyridazones dont nous avons établi antérieurement la structure ([4]). La nitro-8 benzofuropyridazone-4 est obtenue également au cours de l'oxydation de la tétrahydrobenzofuropyridazone **5** par le mélange sulfonitrique dès 0°.

1 R = R_1 = H
3 R = Cl R_1 = H
6 R = H R_1 = Cl
7 R = R_1 = Cl

2

4 R = H
8 R = CH_3
9 R = CH_2OH
14 R = $COCH_3$

5 R = R_1 = H
11 R = CO_2Et R_1 = CH_3
13 R = R_1 = $COCH_3$
18 R = R_1 = COC_6H_5
19 R = R_1 = $COCO_2Et$

12 R = CO_2Et R_1 = Cl
15 R = CO_2Et R_1 = OCH_3
17 R = $CONHNH_2$ R_1 = $NHNH_2$

10 X = O
16 X = S

Les attaques électrophiles permettent aussi la substitution de l'azote lactamique de la benzofuropyridazone **4** : le sulfate diméthylique donne la méthyl-3 benzofuropyridazone-4 **8**, F 211° (acétone), spectre infrarouge, ν (CO) = 1670 cm^{-1}. Avec le formaldéhyde, on aboutit à l'hydroxyméthyl-3 benzofuropyridazone-4 **9**, F 206° (acétone) et avec le chlorure d'acétyle, au dérivé **14**, F 200° (acétone). Dans le cas de la benzofuropyridazone **5**, les substitutions du cycle diazinique restent possibles et avec le chloroformiate d'éthyle, l'attaque s'effectue sur l'azote N 2 comme le démontre l'examen du spectre de RMN de la carbéthoxybenzofuropyridazone **10**, F 211° (éthanol), spectre infrarouge, ν (NH) = 3 200 cm^{-1}, ν (CO) = 1715 et 1680 cm^{-1}, spectre de RMN (DMSO), δ à $10{,}50.10^{-6}$ (NH 3), 7,70 (H benzéniques) et $5{,}12.10^{-6}$ (CH_2), la constante de couplage [J (CH_2-NH 2) ≐ 7,30 Hz] observée dans la benzofuropyridazone **5** a disparu.

La chlorodéshydroxylation de l'ester **10** avec l'oxychlorure de phosphore donne la carbéthoxy-2 chloro-4 dihydro-1.2 benzofuropyridazine **12**, F 134° (acétone), spectre infrarouge, ν (CO) = 1700 cm^{-1}, dont les substitutions nucléophiles sont possibles avec le méthylate de sodium, dérivé **15**, F 142°, sublimable à 140° sous 0,05 mm ainsi qu'avec la thiourée, dérivé **16**, F 194° (méthanol). L'hydrazine donne l'hydrazinohydrazide **17**, F 230°, spectre infrarouge, ν (CO) = 1645 cm^{-1}, ν (NH) = 3 300, 3 270 et 1625 cm^{-1},

La benzofuropyridazone **5** se prête également à des disubstitutions avec les chlorures d'acétyle, de benzoyle et d'éthoxalyle : dérivé **13**, F 220° (acétone), spectre infrarouge, ν (CO) = 1680 et 1725 cm^{-1} ; dérivé **18**, F 245° (acétone), spectre infrarouge, ν (CO) = 1750 et 1660 cm^{-1} ; dérivé **19**, F 140° (éther/hexane), spectre infrarouge, ν (CO) = 1730 cm^{-1}.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits et les spectres de RMN sont en accord avec les structures proposées. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) E. H. Huntress et W. M. Hearon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2762.
(2) E. H. Huntress et W. M. Hearon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 86.
(3) M. Robba et M. Cugnon de Sevricourt, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2081.
(4) G. Doré, M. Bonhomme et M. Robba, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 3277.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,
1, *rue Vaubénard,*
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'échange d'hydrogène au cours de la fragmentation en spectrométrie de masse d'amines tertiaires stéroïdiques.* Note (*) de MM. **Christian Marazano** et **Pierre Longevialle**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La deutériation des diméthylamino-1 et 4 cholestanes a permis de mettre en évidence d'importantes réactions d'échange d'hydrogène au cours de leur fragmentation en spectrométrie de masse (« scrambling »). Ces faits sont interprétés d'après le mécanisme de fragmentation proposé.

Les spectres de masse des diméthylamino-1 (*fig.* 1) et 4 (*fig.* 3) stéroïdes sont assez comparables et présentent essentiellement deux pics, importants quant à leur signification, *a* (*m*/*e* 84) et *b* (M-43) pour lesquels un mécanisme de fragmentation est proposé sur les schémas 1 et 2 ([1]).

schéma 1

schéma 2

Les spectres ([2]) des dérivés deutériés en β du groupement fonctionnel (*fig.* 2 et 4) montrent une bonne incorporation en D (respectivement 1 D : 3,5 %; 2 D : 96,5 % et 2 D : 7,5 %; 3 D : 92,5 %) mais aussi la présence de pics importants à *m*/*e* 84, M-44 et M-43 due évidemment à des échanges H-D (« scrambling ») entre les carbones initialement deutériés et les autres carbones de la molécule avant la fragmentation ([3]).

Les spectres des diméthylamino-1 α cholestanes monodeutérié en 5 et dideutérié en 6 montrent encore l'existence d'échanges H-D importants au cours de la formation des ions *a* et *b* (présence d'un pic important à *m/e* 85 montrant l'incorporation partielle de l'isotope dans l'ion *a* et de pics à M-44 et M-55 montrant la perte partielle de l'isotope de l'ion *b*).

L'existence d'un tel « scrambling » à 70 eV n'a jamais été observée, à notre connaissance, dans la fragmentation des amines et nous en proposons une explication par comparaison avec les spectres des diméthylamino-2 et 3 cholestanes dont la fragmentation est bien connue [(4), (7)].

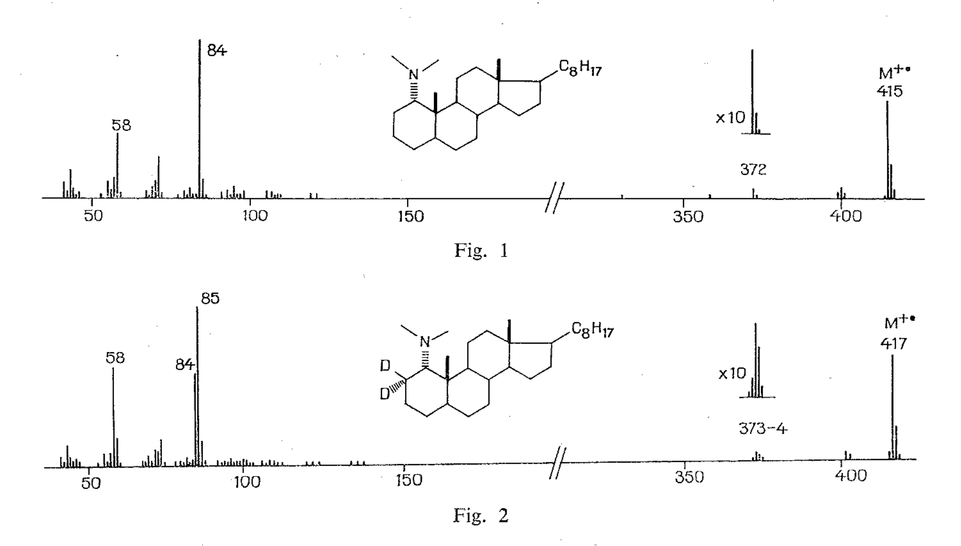


Fig. 1

Fig. 2

En effet, les spectres que l'on possède des nombreux dérivés deutériés de ces deux dernières amines ne montrent pas l'existence appréciable de réactions d'échange H-D au cours de leur fragmentation. Par exemple, un diméthylamino-3 stéroïde deutérié en 2 et 4 présente un pic *a* intégralement déplacé à *m/e* 85 (compte tenu de l'incorporation en D dans la molécule). De même, un diméthylamino-3 stéroïde deutérié en 6 présente un pic *b* intégralement déplacé à *m/e* 111 (8). De plus, nous avons fait en vue d'un autre travail, différents amino-2 et 3 stéroïdes monodeutériés respectivement en 3 et 2 : aucun de ces spectres ne montre l'incorporation de D dans les ions *b* correspondants.

Le contraste est donc frappant sur ce point entre les diméthylamino-1 et 4 cholestanes, d'une part, et les diméthylamino-2 et 3 cholestanes, d'autre part.

Il est généralement admis que la fragmentation des molécules alicycliques se fait par une suite de réactions radicalaires (ruptures et formations de liaisons); en même temps que la charge est stabilisée, le radical est progressivement déplacé, puis, le plus souvent, perdu. Chaque étape du déplacement du radical est une réaction chimique ayant sa propre énergie d'activation et sa vitesse propre.

Or, comme l'a montré C. Djerassi (4), toutes les étapes de la fragmentation d'un amino-3 stéroïde se font dans le sens d'une stabilisation croissante de la charge (accroissement de la conjugaison) et du radical (successivement primaire, allylique et tertiaire).

La même observation peut être faite pour le cas des amino-2 stéroïdes ([7]) encore que la dernière étape de la formation de l'ion *b* (d'importance relative faible) soit la perte d'un radical primaire.

Au contraire, dans la formation de l'ion *a* des amino-1 stéroïdes ([7]) (*schéma* 1) le radical, après rupture initiale en 1-10, devient successivement tertiaire, secondaire (allylique) et primaire. Dans la formation de l'ion *b*, il est libéré à l'état de radical primaire.

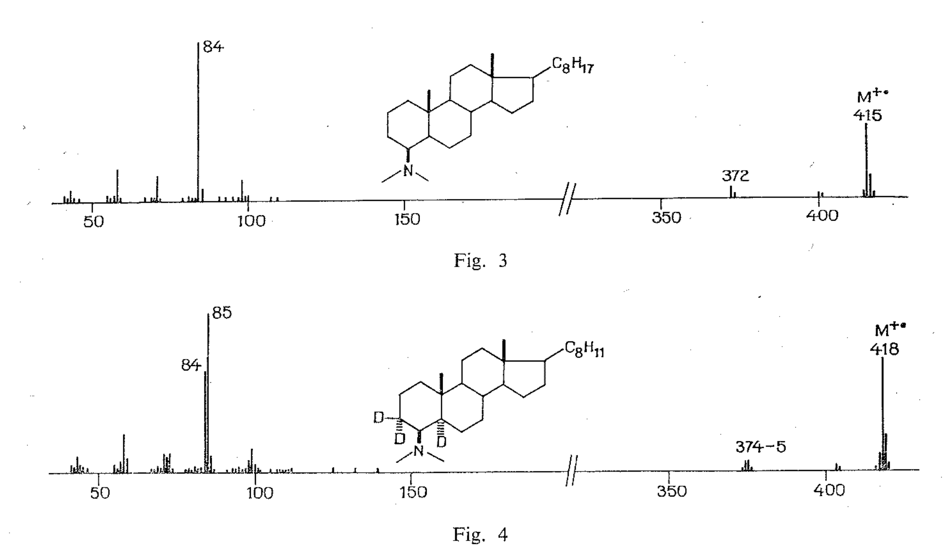


Fig. 3

Fig. 4

De même dans le cas des amino-4 stéroïdes (*schéma* 2), le radical devient successivement secondaire (allylique) et primaire dans la formation de l'ion *a* et primaire, tertiaire (allylique) et primaire dans celle de l'ion *b* et l'ordre de ces étapes n'est évidemment pas favorable à leur déroulement rapide. On peut observer, en particulier, dans ces deux cas (*schémas* 1 et 2) que la dernière étape de la formation des ions *a* est sans doute difficile, étant la fragmentation d'un ion radicalaire probablement assez stable (ion immonium, radical secondaire allylique) libérant un radical primaire peu stable. Cet ion radicalaire a donc probablement un temps de vie assez long et, de plus, une structure convenable (radical porté par une chaîne de 4 carbones) pour établir des réactions d'échange d'hydrogène avec les autres carbones de la molécule.

Il semble donc qu'ici deux conditions soient en même temps réalisées pour le jeu facile des échanges d'hydrogène : un ion radicalaire de vie suffisamment longue, d'une part, et de structure adéquate, d'autre part.

Ces faits incitent donc à une grande prudence dans l'interprétation des spectres de masse des molécules deutériées (même des amines à 70 eV) mais montrent aussi que si les réactions d'échange d'hydrogène peuvent être une gêne pour l'interprétation des fragmentations elles n'en sont pas moins explicables et peuvent donc apporter, en retour, une certaine contribution à la compréhension de ces fragmentations.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(¹) Le mécanisme proposé pour la formation de l'ion *b* des amino-1 stéroïdes est différent de celui proposé par Djerassi (⁷). Des arguments seront donnés dans une prochaine publication.

(²) Les spectres ont été obtenus avec un appareil « A. E. I. MS 9 » par introduction directe à la température minimale de sublimation. Voltage d'ionisation : 70 eV.

(³) *Cf.* I. Howe, *Scrambling Reactions* in Specialist periodical Report Mass Spectrometry, I, The Chemical Society, London, 1971, p. 53; A. N. H. Yeo et D. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3582; G. Eadon et C. Djerassi, *Ibid.*, 92, 1970, p. 3084.

(⁴) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et G. H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Holden-Day, San Francisco, vol. II, 1964, p. 5.

(⁵) Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2470.

(⁶) P. Longevialle, A. Picot, L. Diatta et X. Lusinchi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4057.

(⁷) Z. Pelah, D. H. Williams, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 574.

(⁸) C. Marazano et P. Longevialle, Travaux non publiés.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie des Substances Naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un dérivé protégé de la célestosamine (amino-6 didésoxy-6.8 O-méthyl-7 D-érythro D-galacto-octose), sucre d'un antibiotique du groupe de la lincomycine.* Note (*) de MM. **Serge David** et **Jean-Claude Fischer**, présentée par M. Henri Normant.

Le traitement du chlorure de l'acide di-O-isopropylidène-1.2; 3.4 D-galacturonique, **10** par le diazoéthane donne la diazocétone **11**, elle-même convertie en un mélange de **13, 14, 15, 16**, par le méthanol et le trifluorure de bore. Par oximation, réduction et N-acétylation, on transforme la cétone **13** en un dérivé protégé de la célestosamine, qui s'est trouvé identique au composé **8** préparé à partir de lincosamine.

La lincomycine, **1**, antibiotique important commercialisé en Europe sous le nom de « *lincocine* », est le thioglycoside N-acylé d'un amino-octose, la lincosamine, **3** (amino-6 didésoxy-6.8 D-érythro-D-galacto-octose) [1]. Sur les trois synthèses décrites de dérivés de la lincomycine, deux partent d'un galactopyrannose substitué en 1, 2, 3, 4, soit Z—CH_2OH, et débutent, l'une par une réaction de Wittig sur l'aldéhyde Z—CHO, qui donne Z—CH=CH—CH_3 [2], et l'autre par la condensation de l'acétaldéhyde sur le dérivé nitré Z′—CH_2NO_2, qui donne Z′—$CHNO_2$—CHOH—CH_3 [3]. La troisième synthèse [4] ajoute un méthyle à un produit de transformation convenable du céto-acétate, Z—CO—CH_2OCOCH_3, déjà préparé par l'un de nous [5]. Le sucre de la *célesticétine*, **5** [6], la *célestosamine*, **6**, dont la synthèse n'avait pas encore été réalisée, est le dérivé méthylé sur O-7 de la lincosamine.

Nous avons préparé notre composé de référence, **8**, par des modifications conventionnelles de la lincosamine d'origine naturelle : le thioglucoside connu, **4** [4], dissous dans le tétrahydrofuranne aqueux, est démercaptalisé par traitement 4 h à 20°C par l'oxyde jaune de mercure (2,5 équiv) et l'éthérate du trifluorure de bore (1 équiv) et donne le dérivé **2** (91 %); celui-ci est converti par l'acétone, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique en bis-isopropylidène-cétal, **7**, déjà préparé par des voies différentes [[2], [3]]. La méthylation sur O-7 n'a lieu que dans des conditions assez rigoureuses (traitement du produit dissous dans le diméthylformamide par un équivalent de NaH, puis un excès d'iodure de méthyle, 20 h à froid). Après acétylation du mélange, on sépare facilement des composés N-méthylés le produit cherché **8** par chromatographie sur colonne de gel de silice.

L'objet essentiel de cette Note est une synthèse du composé **8** *qui n'utilise pas l'éthérification d'un alcool* : elle repose sur deux étapes originales en série glucidique : une extension de la méthode d'homologation au diazométhane [7] et la substitution directe d'une diazocétone par OCH_3 [8]. L'addition du diazoéthane au chlorure d'acide **10** [5] dans l'éther donne la diazocétone **11** [infrarouge (liquide pur) : ν_{max}: 2 095 cm^{-1} (C=N), 1630 cm^{-1} (CO)]. On la dissout dans le méthanol anhydre à —5°C et on ajoute l'éthérate du trifluorure de bore (0,1 équiv). Ce traitement remplace CN_2 par >CH—OCH_3, mais provoque simultanément une inversion partielle de configuration sur C-5. Il se forme les céto-éthers correspondant aux quatre structures, **13, 14, 15, 16** séparables sur colonne de gel de silice, désignés selon leur polarité croissante par I, II, III, IV. La mesure de leur dichroïsme circulaire $\Delta\varepsilon$ (extrémum à 290 nm) suggère les attributions provisoires suivantes [9] : la structure **14** au composé II [F 95°; α_D 49°,4 (c = 1 dans $CHCl_3$) : $\Delta\varepsilon$ = —0,03; oxime, F 168-172°]; la structure **13** au composé III [F 121°; α_D 113°,7

1 R = H, R′ = trans n-propyl-4 L-hygryl, R″ = SCH_3
2 R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = OH
3 R = R′ = H, R″ = OH
4 R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = SCH_3
5 R = CH_3, R′ = L-hygryl, R″ = $SCH_2CH_2OCOC_6H_4OH$
6 R = CH_3, R′ = H, R″ = OH

Dérivés de L'α-D-Galactopyrannose :

R = 7, 8, 9

R = 10 ($COCl$), 11, 12, 13, 14

Dérivés du β-L-Altropyrannose :

R = 15, 16, 17

($c = 1$ dans $CHCl_3$), $\Delta\varepsilon = -0{,}16$]; la structure **15** au composé IV (solide amorphe, $\Delta\varepsilon = +0{,}10$).

Le composé IV donne deux oximes (*syn* et *anti*, séparables sur couche mince de gel de silice) dont l'une est cristallisée (F 180-182°). On réduit ce mélange d'oximes par $LiAlH_4$, et on acétyle le mélange d'amines épimères sur C-6. L'un des constituants, répondant à l'une des structures **17**, cristallise (F 138-140°).

On effectue la même suite de réactions à partir du céto-éther n° III, **13**. Les deux amines N-acétylées sont séparées sur une colonne de gel de silice (éluant : éther-méthanol, 95 : 5). L'une d'elle, amorphe comme le composé **8** d'origine naturelle, s'est révélée identique à celui-ci selon les six critères examinés : chromatographie sur couche mince de gel de silice dans deux systèmes (benzène-acétate d'éthyle-méthanol, 70 : 30 : 10; éther-méthanol, 90 : 10); chromatographie de vapeur (colonne OV-17 de 3 m, pression du gaz vecteur : 2 kg, programmation : 2°/mn, $t = 240°$ au moment de l'élution); pouvoir rotatoire $\alpha_D^{20} - 51°$ ($c = 2$ dans $CHCl_3$); spectre infrarouge du produit pur; spectre RMN [100 MHz, solvant $CDCl_3$, référence $(CH_3)_4Si$] : δ 1,21 (d, J_{H-7, CH_3} 7,5), 1,33, 1,38 [2 s, $C(CH_3)_2$], 1,52 [s, $C(CH_3)_2$], 1,98 (s, $COCH_3$), 3,36 (s, OCH_3), 3,55 (m, H-6, $J_{H-6, NH}$ 7,5), 4,15 (dd, H-7), 4,36 (m, H-5, H-2), 4,48 (d, $J_{3,4}$ 7 Hz, H-4), 4,67 (d, H-3), 5,57 (d, $J_{1,2}$ 6, H-1), 6,76 (d, NH).

Le chlorure d'hydrogène transforme la diazocétone **11** en deux chlorocétones **12** dont la moins polaire a été isolée (huile, $\alpha_D - 174°$, $c = 1{,}6$ dans $CHCl_3$). L'halogène y occupe la même place que dans le médicament clindamycine [10].

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) W. Schneider, B. Bannister, et H. Hoeksema, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2448.
(2) G. B. Howarth, W. A. Szarek, et J. K. N. Jones, *J. Chem. Soc.* (C), 1970, p. 2218.
(3) B. J. Magerlein, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 33.
(4) H. Saeki et E. Ohki, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 1970, p. 789.
(5) S. David et M. O. Popot, *Carbohydrate Res.*, 5, 1967, p. 234.
(6) H. Hoeksema, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1964, p. 4224.
(7) M. L. Wolfrom, S. M. Olin et E. F. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 204.
(8) M. S. Newman et P. F. Beal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5161.
(9) G. Vass, Communication particulière.
(10) R. Birkenmeyer et F. Kagan. *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 616.

Laboratoire de Chimie des Composés biologiques,
Université de Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spirophosphorannes optiquement actifs. Induction asymétrique de deuxième ordre et mutarotation.* Note (*) de
MM. **Jean-François Brazier**, **Antonio Cachapuz Carrelhas**, **Alain Klaebe** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse de spirophosphorannes qui possèdent au moins un coordinat optiquement actif, conduit à un mélange des deux diastéréoisomères possibles. La cristallisation lente des solutions fournit un seul diastéréoisomère. Cette Note, qui rassemble 10 exemples, montre que dans cette série de composés, le phénomène d'induction asymétrique de deuxième ordre a un caractère général. Les pouvoirs rotatoires molaires des 20 dérivés concernés ont été déterminés.

Dans un précédent article ([1]), nous avons présenté l'étude polarimétrique de la cinétique d'épimérisation d'un spirophosphoranne ([2]) : celle-ci correspond à l'inversion de la configuration absolue de l'atome de phosphore pentacovalent chiral.

Deux phénomènes, rencontrés pour cette molécule, ont rendu possible cette étude :

a. La cristallisation lente du mélange des deux diastéréoisomères fourni par la synthèse — qui diffèrent par la seule configuration absolue du phosphore — a conduit à l'isolement d'un épimère pur, l'autre s'étant intégralement transformé dans le premier.

b. Le diastéréoisomère isolé optiquement pur, mis en solution, conduit à nouveau à l'équilibre entre épimères. L'épimérisation est, à la température ordinaire, suffisamment lente pour permettre l'observation, en polarimétrie, du phénomène de mutarotation et l'étude de sa cinétique.

Ces observations s'interprètent bien si l'on fait appel au concept d'induction asymétrique de second ordre [([3]) à ([6])], concept qui trouve à nouveau son application dans l'analyse des résultats présentés dans cet article, ce qui montre la généralité du phénomène dans cette famille de spirophosphorannes.

Le phénomène d'induction asymétrique de second ordre nécessite :

— l'existence du composé envisagé sous la forme d'un équilibre entre deux diastéréoisomères interconvertibles;

— l'existence de différences de solubilité entre les deux diastéréoisomères, dans les conditions expérimentales utilisées.

En conséquence, un changement de solvant de cristallisation ou de la température, peut provoquer l'inversion du sens du phénomène : ainsi, pour le composé VII, nous avons pu isoler soit un épimère, soit des mélanges des deux épimères, mélanges dont la composition est située de part et d'autre de celle de l'équilibre en solution. Ce résultat constitue un argument supplémentaire en faveur de ce type d'induction.

RÉSULTATS. — Le tableau I rassemble les spirophosphorannes pour lesquels nous avons mis en évidence le phénomène d'induction asymétrique de second ordre. Ceux-ci peuvent être classés selon trois types de structures, l'atome de phosphore conservant néanmoins toujours le même environnement immédiat :

— spirophosphorannes comportant un atome de carbone chiral sur chacun des deux cycles oxazaphospholannes : composé I;

— spirophosphorannes comportant deux atomes de carbones chiraux sur chacun des deux cycles oxazaphospholannes : composés II à VIII;

— spirophosphorannes comportant deux atomes de carbone chiraux sur un seul des cycles oxazaphospholannes : composés IX et X.

TABLEAU I

	R′	R″	R_2	R_3	R_7	R_8	C_2	C_3	C_7	C_8	Réf.
I (*)....	H	H	H	CH_3	H	CH_3	–	S	–	–	[7]
II.....	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	R	S	R	S	[1]
III.....	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	S	S	S	S	
IV.....	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	S	R	S	S	
V......	CH_3	CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	R	S	S	S	
VI.....	CH_3	H	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	R	S	S	R	[8]
VII....	H	H	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	S	S	S	S	
VIII...	H	H	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	R	S	R	S	
IX.....	CH_3	H	C_6H_5	CH_3	1′.2′—C_6H_5		S	S	S	–	
X......	CH_3	H	C_6H_5	CH_3	1′.2′—C_6H_3—5′—CH_3		S	S	–	–	

– : Substituants portés par le spirophosphoranne et configuration absolue des carbones chiraux .

(*) Les auteurs qui ont publié les premiers la synthèse de I avaient fait état d'une variation du pouvoir rotatoire du mélange des diastéréoisomères sans proposer d'interprétation [7].

Le tableau II indique pour les composés cités dans le premier tableau :

— l'hélicité du diastéréoisomère isolé par induction asymétrique de second ordre, selon une nomenclature que nous avons déjà utilisée ([8]) : M pour une hélicité gauche et P pour une hélicité inverse :

— la constante de vitesse de mutarotation (constante de vitesse apparente d'épimérisation) :

a. à 30°C,
b. à 5°C;

— le pouvoir rotatoire molaire des deux diastéréoisomères mesuré par une méthode déjà utilisée ([8]) : $[\Phi]_1$ pour le diastéréoisomère isolé, $[\Phi]_2$ pour l'autre;

c. à 30°C pour une longueur d'onde de 436 nm,
d. à 30°C » » » » 578 mn,
e. à 5°C » » » » 436 nm;

— la constante d'équilibre $K_{éq}$: nous l'avons définie comme le rapport des pourcentages à l'équilibre du composé apparu par isomérisation et du composé isolé optiquement pur par cristallisation.

Cette constante a été déterminée par intégration des signaux de RMP (solvant : C_6D_6) avec une incertitude de $\pm$ 2 % qui se répercute sur les valeurs de $[\Phi]$.

TABLEAU II

Composé	Hélicité	$k.10^3$ (mn^{-1})	$t_{1/2}$ (mn)	$[\Phi]_1$	$[\Phi]_2$	$K_{éq}$ (30°C)
I..........	M	7,23[b]	95,8[b]	—14,8[e]	+ 272[e]	44/56
II..........	M	2,48[a]	279[a]	—1240[c] — 608[d]	—1018[c] — 499[d]	46/54
III.........	P	9,99[a]	69,3[a]	+ 490[c]	+ 195[c]	12/88
IV.........	P	–	–	–	–	33/67
V..........	M	–	–	–	–	63/37
VI.........	P	61[a]	11,3[a]	+ 170[d]	— 170[d]	27/73
VII........	P	43,6[a]	15,8[a]	+ 475[d]	+ 145[d]	57/43
VIII.......	M	14,6[a]	47,4[a]	— 666[d]	— 330[d]	40/60
IX.........	M (*)	271,2[a] 13,38[b]	2,55[a] 51,7[b]	— 785[e]	+ 691[e]	36/64
X..........	M (*)	19,46[b]	35,6[b]	—1164[e]	+1080[e]	34/66

L'ordre de grandeur des concentrations utilisées en polarimétrie est de 10 $g.l^{-1}$, les mesures étant effectuées dans le benzène anhydre.

(*) Les configurations absolues pour les composés IX et X ont été établies en utilisant les mêmes règles que pour les composés précédents. Ces configurations sont données sous réserve de la vérification de leur validité dans cette nouvelle série.

Pour démontrer que dans nos exemples l'induction asymétrique de deuxième ordre est complète, il a suffi d'enregistrer rapidement, à 5°C, les spectres de RMP des diastéréoisomères isolés, en prenant soin de pré-

parer les solutions à la même température. Dans ces conditions, on observe initialement dans tous les cas un seul diastéréoisomère.

Remarquons que, dans un cas limite, le phénomène d'induction asymétrique de second ordre peut échapper à l'observation en RMP. En effet, lorsque la cinétique est très rapide, à moins d'opérer à basse température, on n'observe que l'équilibre thermodynamique entre diastéréoisomères : c'est le cas des composés I, IX et X.

Inversement, lorsque la cinétique est très lente, l'apparition du second épimère nécessite un temps d'observation prolongé : c'est ainsi qu'en 1970, pour le composé II, nous avions avancé l'hypothèse d'une synthèse stéréospécifique au vu d'un spectre de RMP qui révélait la présence d'une seule entité sur les deux attendues [9].

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) A. Klaebe, J. F. Brazier, F. Mathis et R. Wolf, *Tetrahedron Letters*, n° 42, 1972, p. 4367-4370.

(2) Obtenu à partir de deux coordinats de la (—)-éphédrine.

(3) E. L. Eliel, *Stereochemistry of carbon compounds*, Mc Graw-Hill, New-York, 1962, p. 42.

(4) J. D. Morrison et H. S. Mosher, *Asymetrie organic reactions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971, p. 24.

(5) K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, W. A. Benjamin, New-York, 1966, p. 121.

(6) K. Mislow, S. Hyden et H. Shaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1449.

(7) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1499.

(8) R. Contreras, J. F. Brazier, A. Klaebe et R. Wolf, *Phosphorus*, 2, 1972, p. 67.

(9) J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970. p. 865.

Laboratoire de Chimie physique
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

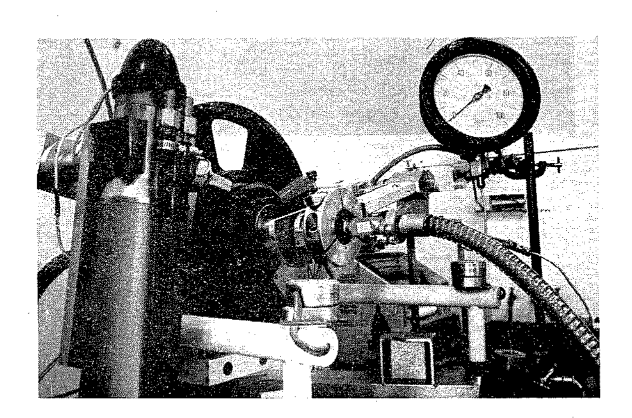
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffractométrie X des hydrates d'éthylène et d'éthane.*

Note (*) de MM. **René Pernolet** et **Norbert Gérard**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des hydrates d'éthylène et d'éthane a été réalisée en diffractométrie X dans une cellule spécialement adaptée aux hautes pressions et basses températures (de 0 à 30 bars et de 0 à — 30°C). Dans ces conditions la formation et la croissance des hydrates s'observent à partir de la glace. Les diffractogrammes des deux hydrates s'indexent dans le système cubique simple; le paramètre de la maille est de 12,03 Å.

Les premières études portant sur les hydrates d'éthylène et d'éthane sont dues à P. Villard (1) à la fin du siècle dernier. Puis vers 1930, l'identification de ces hydrates dans les gazoducs a suscité un certain nombre d'études à caractère plus appliqué (2). Plus récemment, von Stackelberg et Muller (3) ont proposé pour ces hydrates la struc-



ture cubique I par analogie de propriétés avec les clathrates de structure connue. Toutefois, il ne semble pas qu'une étude structurale, rendue difficile par les conditions de formation, ait, à notre connaissance, confirmé ces résultats.

Appareillage. — L'appareillage comprend une cellule basse température haute pression adaptée à un goniomètre θ-θ à axe horizontal (4) représenté sur la figure. Cette cellule (5) a pour principale caractéristique un très faible volume (de quelques centimètres cubes) qui permet de n'absorber que 20 % du rayonnement total sous une pression de 20 bars. L'échantillon refroidi par conduction peut être amené à la température choisie entre 0 et —30°C.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — L'échantillon est constitué par 10 mg d'eau distillée étalée sur un lit d'alumine de surface spécifique 97 m^2/g qui recouvre le porte-échantillon. La cellule étant fermée, la température est abaissée en dessous de —10°C de manière à obtenir la formation de la glace sans surfusion, puis la température d'étude est établie. Après une courte mise sous vide primaire, le gaz de pureté supérieure à 99,95 % est introduit.

TABLEAU I

Indexation de l'hydrate d'éthylène
$a = 12{,}03$ Å

I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	$h\ k\ l$
17	5,980	6,015	2 0 0
14	5,427	5,420	2 1 0
23	4,951	4,940	2 1 1
4	3,805	3,804	3 1 0
22	3,474	3,472	2 2 2
40	3,338	3,336	3 2 0
100	3,212	3,215	3 2 1
34	2,917	2,917	4 1 0
16	2,625	2,625	4 2 1
7	2,566	2,564	3 3 2
14	2,060	2,063	4 3 3
8	1,951	1,951	6 1 1

TABLEAU II

Indexation de l'hydrate d'éthane
$a = 12{,}03$ Å

I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	$h\ k\ l$
10	3,811	3,803	3 1 0
80	3,474	3,472	2 2 2
35	3,337	3,336	3 2 0
100	3,214	3,214	3 2 1
33	2,913	2,917	4 1 0
15	2,832	2,835	3 3 0
11	2,687	2,689	4 2 0
9	2,619	2,625	4 2 1
7	2,568	2,564	3 3 2
5	2,064	2,063	4 3 3

RÉSULTATS. — D'une manière générale, nous avons obtenu la formation des hydrates de gaz à partir de la glace. Pour l'éthylène, l'étude a été conduite de —1 à —21°C à des pressions comprises entre 20 et 24 bars. Par exemple, pour 20 bars et —17°C, les raies caractéristiques de l'hydrate sont identifiables moins de 5 mn après l'établissement des conditions opératoires. L'observation montre le remplacement progressif, en fonction du temps, du spectre de diffraction de la glace de structure hexagonale ([6]) par celui de l'hydrate de gaz. En ce qui concerne l'éthane, dans les conditions suivantes, 5 à 15 bars et —2 à —6°C, il a été possible d'obtenir le diffractogramme de l'hydrate.

Avec une anticathode de cuivre et un filtre de nickel, les diffractogrammes des hydrates d'éthylène et d'éthane conduisent aux valeurs rassemblées dans les tableaux I et II. Ces diffractogrammes s'indexent dans le système cubique simple, le paramètre de la maille est de 12,03 Å.

Les résultats confirment donc la classification de ces clathrates dans la famille d'hydrates de structure cubique I qui comprend entre autres les hydrates de gaz rares. Par contre, la formation des hydrates d'éthylène et d'éthane à partir de la glace pour des températures de l'ordre de —20°C différencie ceux-ci des clathrates de gaz rares (Kr et Xe). En effet, Barrer et Ruzicka (7) ont obtenu ces derniers à partir de glace à des températures de —78°C mais pas dans des zones plus élevées de l'ordre de —30 ou —20°C.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) P. Villard, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 1602.
(2) W. M. Deaton et E. M. Frost, *Amer. Gas Ass. Monthly*, juin 1937, p. 219.
(3) M. von Stackelberg et H. R. Muller, *Z. Elektrochem.*, 58, n° 1, 1954, p. 25-39.
(4) N. Gérard, *J. Phys. E. Sci. Instr.*, 5, 1972, p. 524-526.
(5) N. Gérard et R. Pernolet, *J. Phys. E. Sci. Instr.*, 6, 1973, p. 512.
(6) L. G. Dowell et A. P. Rinfret, *Nature*, 188, 1960, p. 1144.
(7) R. M. Barrer et D. J. Ruzicka, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 2239-2271.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,
U. E. R., M. I. P. C.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

CATALYSE. — *Mise en évidence par réaction catalytique de la migration de l'hydrogène du catalyseur nickel-alumine vers le support d'alumine pure.* Note (*) de MM. **Gérard Eugène Elie Gardes**, **Gérard Pajonk** et **Stanislas Jean Teichner**, transmise par M. Georges Champetier.

L'éthylène est hydrogéné en éthane à température ambiante en présence d'alumine ayant été mise au préalable en contact avec un catalyseur nickel-alumine à 300°C sous une atmosphère d'hydrogène.

L'adsorption et la dissociation en atomes de l'hydrogène moléculaire par un métal est un phénomène expérimental bien connu ([1]). Quand le métal est déposé sur un support, la possibilité de la migration de l'hydrogène (atomes ou ions) vers la partie non métallique du catalyseur peut être envisagée. C'est ce qui a été vérifié pour le platine déposé sur silice ([2]), le platine sur carbone ([3]) et le platine sur zéolithe ([4]). Cette migration de l'hydrogène vers le support semble actuellement être largement reconnue (effet « spill-over ») ([5]) mais son mécanisme (en phase adsorbée ou dans la phase gazeuse) reste encore ignoré.

La preuve expérimentale de la migration de l'hydrogène est fournie par des mesures de chimisorption ([3]), par la RPE ([4]) ainsi que par réduction à température ambiante d'oxydes et de sulfures qui ne le sont pas habituellement dans ces conditions ([6]).

La mise en évidence de la migration de l'hydrogène par un procédé de catalyse a été tentée de manière indirecte ([2]) en hydrogénant l'éthylène en présence d'un mélange mécanique d'alumine et de platine sur silice. L'influence des traitements thermiques sur l'activité du platine sur alumine dans l'hydrogénation de l'éthylène a été également interprétée par la migration d'hydrogène ([7]).

Nous avons mis en évidence de façon encore plus directe la présence d'hydrogène (actif dans l'hydrogénation de l'éthylène à température ambiante) sur l'alumine ayant été mise au préalable en contact, à 300°C sous l'hydrogène, avec le catalyseur nickel-alumine.

Le catalyseur employé dans ces expériences est d'un type tout à fait nouveau. Le support est constitué par un aérogel d'alumine sur lequel est dispersé le nickel selon le procédé de préparation de l'aérogel lui-même ([8]). La surface spécifique du catalyseur est de 660 m^2/g.

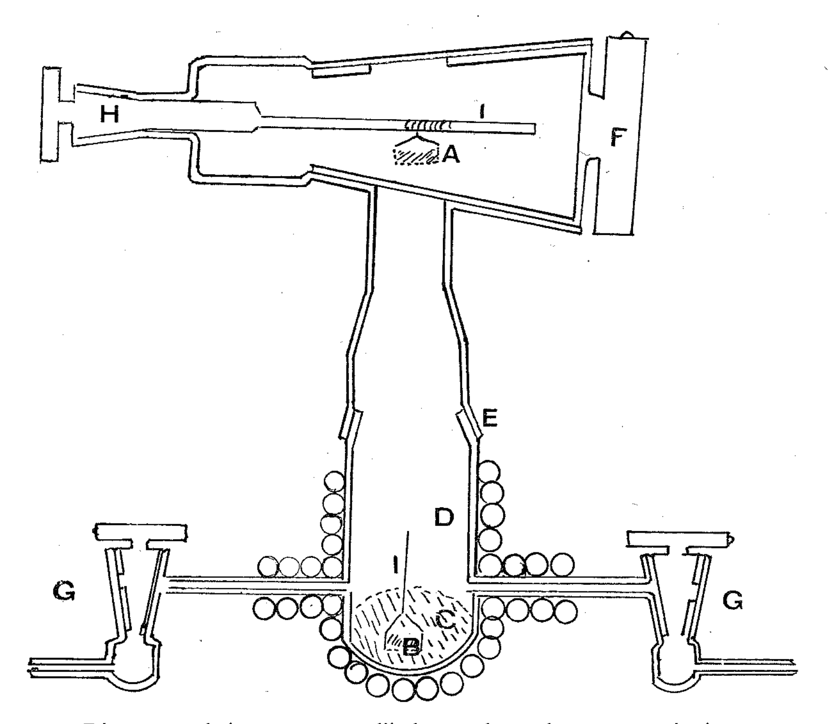
Il est préparé également dans les mêmes conditions opératoires, pour un essai témoin, un aérogel d'alumine ne contenant pas de nickel. Sa surface spécifique est de 470 m^2/g.

L'hydrogénation de l'éthylène est réalisée dans un réacteur en « Pyrex » (*fig.* 1). Le catalyseur est placé au fond d'une nacelle poreuse en quartz (B) et il est recouvert par l'aérogel d'alumine pure (C). Le système de levage (H) permet de soustraire le catalyseur (avec un peu d'alumine) qui de cette manière peut être ensuite isolé du reste du réacteur par le robinet F.

Le catalyseur dans la nacelle en position B, couvert par l'aérogel d'alumine, est évacué à 350°C (10^{-6} Torr) pendant 24 h. Ensuite il est mis en contact avec l'hydrogène (700 Torr) à 300°C pendant 14 h (avec recirculation du gaz et passage par un piège à azote liquide). Après refroidissement à 200°C ou à température ambiante, la nacelle contenant le catalyseur est soustraite (position A) et le robinet F est fermé. Au cours de cette mani-

pulation il n'est pas possible de perdre des particules de catalyseur puisqu'elles ne se trouvent qu'au fond de la nacelle. L'éthylène est maintenant introduit dans le réacteur qui ne contient plus que l'aérogel (appelé alumine C) sous 50 Torr, ce qui porte la pression totale à 750 Torr. L'analyse des produits est effectuée par chromatographie en phase gazeuse à partir d'échantillons gazeux prélevés en G.

Un deuxième réacteur, relié en parallèle avec le premier ne contient que l'aérogel d'alumine (appelé alumine K) qui est soumis aux mêmes traitements que le premier.



Réacteur catalytique permettant l'isolement du catalyseur avant réaction.

A : nacelle en quartz, poreuse, contenant le catalyseur, isolée du réacteur; B : la même nacelle introduite au départ dans le réacteur et recouverte d'alumine pure; C : aérogel d'alumine pure; D : réacteur; E : rôdage conique; F : robinet permettant d'isoler le catalyseur; G : robinets d'arrivée des gaz et la mise sous vide; H : clé de levage de la nacelle; I : câble; J : cordon chauffant.

Après 4 h d'exposition du mélange d'éthylène et d'hydrogène à température ambiante, l'analyse des gaz par chromatographie révèle que pour l'alumine C le rapport éthane/éthylène est de 4 à 1. Ce rapport peut atteindre 5 si la réaction est effectuée à 200°C pendant 4 h.

Pour l'alumine K ce rapport est égal à 1 pour 5 000 pour la réaction effectuée à température ambiante pendant 4 h. Ce rapport ne change pas si le temps de contact avec les réactifs est porté à 12 h. Enfin, le même rapport est encore enregistré si l'alumine K est mise en contact à température ambiante pendant 12 h avec un mélange d'éthylène (50 Torr) et d'azote (700 Torr) au lieu d'hydrogène. La petite fraction d'éthane présente dans le cas de l'alumine K n'est donc pas en relation avec l'hydrogène qui aurait pu être

éventuellement adsorbé pendant la mise en contact de l'alumine avec l'hydrogène, mais peut être imputable à une faible autohydrogénation de l'éthylène (seules des traces d'éthane sont présentes dans l'éthylène de départ).

Ces résultats montrent clairement qu'il y a eu hydrogénation de l'éthylène en présence de l'alumine C qui a été en contact préalable avec le catalyseur nickel-alumine en atmosphère d'hydrogène à 300°C. Il n'y a pratiquement aucune hydrogénation de l'éthylène sur l'alumine K chauffée également à 300°C dans l'hydrogène mais en l'absence du catalyseur. Il est évident que l'hydrogène moléculaire a été activé par le catalyseur et transferré sur l'alumine C, de sorte que même à température ordinaire et sans la présence du catalyseur l'hydrogène a réagi avec l'éthylène. Le rapport des activités catalytiques dans la formation de l'éthane pour les alumines C et K après 4 h de contact avec l'éthylène (50 Torr) et l'hydrogène (700 Torr) à température ambiante est donc de l'ordre de 20 000 pour 1.

Après les expériences de catalyse, les deux échantillons d'alumine C et K ont été analysés par absorption atomique en vue de la recherche du nickel. La teneur en nickel de l'alumine C est de 173.10^{-6} et de 73.10^{-6} pour l'alumine K ([9]). Cette quantité de nickel correspond très sensiblement à la teneur en nickel que contient à titre d'impuretés le butylate secondaire d'aluminium, matière première pour la préparation de l'aérogel. En conséquence, même si une migration de nickel a lieu du catalyseur sur l'alumine C pendant le temps de séjour sous hydrogène ([10]), elle ne peut expliquer l'activité catalytique très exaltée de l'alumine C par rapport à l'alumine K, sans faire intervenir la migration d'hydrogène dissociée.

En conclusion, le nickel initie la formation des atomes d'hydrogène qui peuvent migrer sur l'alumine et réagir avec l'éthylène à température ambiante.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) D. O. Hayward et B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
(2) J. H. Sinflet et P. J. Lucchesi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3365.
(3) C. E. Hunt, *J. Catal.*, 23, 1971, p. 93.
(4) W. C. Neikam et M. A. Vannice, *J. Catal.*, 27, 1972, p. 207.
(5) M. Boudart, *Advan. Catal.*, 20, 1969, p. 153.
(6) S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 411; U. Schwabe et E. Bechtild, *J. Catal.*, 26, 1972, p. 427.
(7) J. Pajonk et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3847.
(8) M. A. Vicarini, G. A. Nicolaon et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1466.
(9) H. Urbain, Communication personnelle.
(10) J. Lenoir, *Thèse*, 1960; C. Eyraud et J. Lenoir, *XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Munich, 1959.

Université Claude Bernard,
Lyon I,
Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétiques chimiques,
43, *boulevard du Onze-Novembre,*
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude oscillographique du courant pendant les effets de cathode dans les solutions aqueuses d'électrolyte. Interprétation.* Note (*) de M[me] **Jocelyne Garbarz-Olivier** et M. **Christian Guilpin**, transmise par M. Georges Champetier.

Des enregistrements oscillographiques des courbes courant-temps et des courbes courant-tension (caractéristiques dynamiques) ont été effectués pendant les effets de cathode dans les solutions aqueuses d'électrolyte dans des conditions très variées. Les résultats obtenus sont discutés, et reliés aux résultats de l'analyse spectroscopique de la lumière émise pendant les effets.

Pendant les effets d'électrode, le courant est caractérisé par d'importantes fluctuations d'origine hydrodynamique et électrique, et l'étude systématique de ce courant doit apporter une contribution importante à la compréhension de ces effets. Dans une Note précédente (1), nous avons décrit et discuté les résultats obtenus lors des effets d'anode (e. a.). Nous donnons ici les résultats obtenus lors des effets de cathode (e. c.)

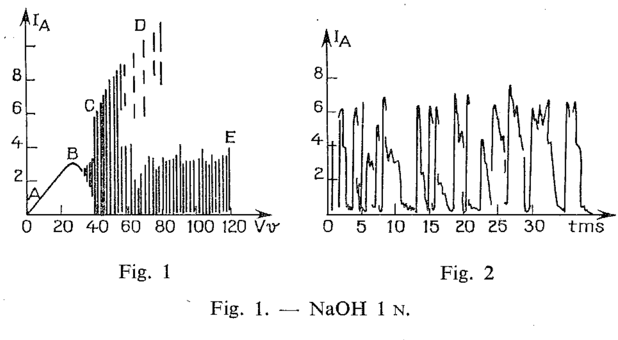


Fig. 1　　　　Fig. 2

Fig. 1. — NaOH 1 N.

Fig. 2. — NaOH 1 N, V = 50 volts.

avec le même dispositif expérimental. Notre étude a porté principalement sur des solutions de NaOH, H_2SO_4, HCl, NaCl pour des concentrations variant entre 0,05 et 2 N, les effets étant provoqués sur des électrodes de platine, de tungstène et de carbone. Précisons que les caractéristiques statiques courant-tension auxquelles nous nous référons dans cette Note ont été obtenues à l'aide d'un couple thermoélectrique pour la mesure du courant, les instabilités de courant rendant impropre l'utilisation d'un ampèremètre à cadre.

L'allure des caractéristiques dynamiques courant-tension (*fig.* 1) nous conduit à distinguer trois régimes d'e. c., l'effet commençant en B où cesse le régime d'électrolyse normale.

1. Partie BC. — Cette partie de la caractéristique est identique, en e. c. et en e. a. (1) : elle correspond à l'ébullition de la solution autour de l'électrode avec des bouillonnements, la température d'ébullition de la solution étant atteinte au point B (2).

2. Partie CD. — Cette partie de la caractéristique a aussi son analogue en e. a. : à partir du point C l'électrode tend à s'entourer d'un film de vapeur de plus en plus stable quand la tension croît. Il est détruit périodiquement avec retour à l'électrolyse (*fig.* 2 et 3). D'une part, en e. c. une émission lumineuse apparaît dès le point C entre les retours à l'électrolyse normale, et d'autre part, le courant de décharge entre

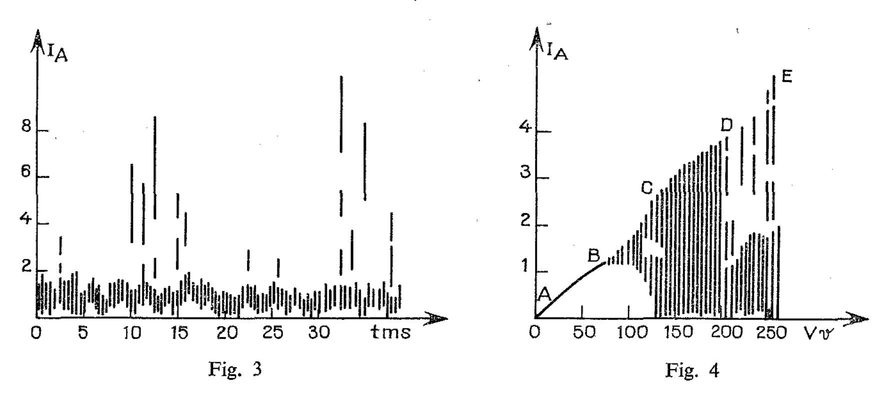


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — NaOH 1 N, V = 60 volts.

Fig. 4. — NaOH 0,05 N.

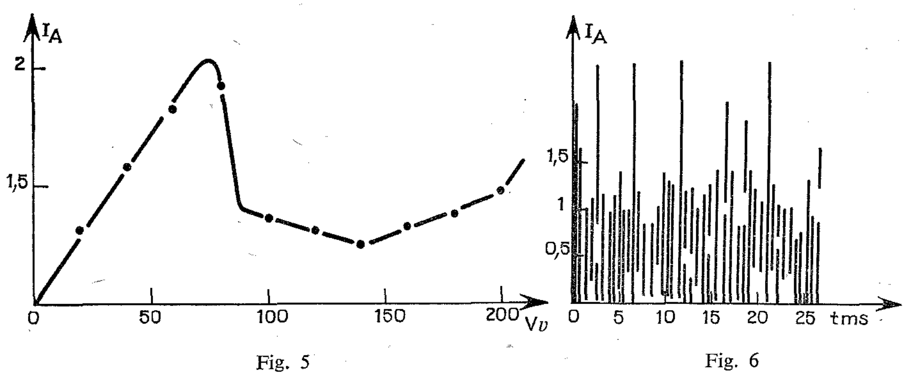


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 5. — NaOH 0,1 N.

Fig. 6. — NaOH 1 N, V = 100 volts.

deux retours consécutifs à l'électrolyse est notablement plus grand qu'en e. a. L'analyse spectroscopique de la lumière émise montre que cette émission est due à l'excitation des alcalins, et à celle de l'hydrogène si la solution est suffisamment acide. Dans ce dernier cas, on peut penser que l'hydrogène qui s'excite provient de la solution, et la vapeur d'eau n'est vraisemblablement ni décomposée, ni ionisée dans ce domaine de tension. Il est probable que le film de vapeur devient ici conducteur par électrisation, l'électrisation résultant de l'entraînement de gouttelettes de solution dans la phase vapeur (phénomène de primage).

3. Partie DE. — A partir du point D il n'y a plus retour à l'électrolyse (cas des solutions concentrées), ou il n'y a plus que des retours très fugaces à l'électrolyse (cas des

solutions diluées, *fig.* 4). D'autre part, la fusion de l'électrode se produit peu après le point E. L'analyse de la lumière émise montre que c'est entre D et E qu'apparaissent les raies du métal constituant la cathode ([3]). On trouve aussi dans certaines conditions les raies de O II et les raies les plus intenses de H sont toujours présentes ([3]). Il est donc probable qu'au phénomène d'électrisation de la vapeur décrit plus haut s'ajoute, dans ce domaine de tension, un phénomène de décharge avec décomposition et ionisation du milieu. Les caractéristiques statiques courant-tension (*fig.* 5) montrent d'ailleurs une croissance rapide du courant, peu avant la fusion de l'électrode, vraisemblablement due à une émission thermoélectronique de la cathode.

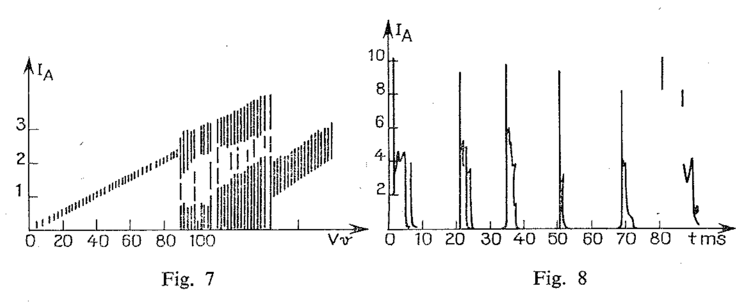


Fig. 7 Fig. 8

Fig. 7. — NaOH 1 N.

Fig. 8. — NaOH 1 N, V = 200 volts.

Le courant présente des fluctuations importantes (*fig.* 6), ce qui prouve que la décharge est très instable. Ces instabilités sont d'autant plus importantes que la solution est plus concentrée, résultat qui est probablement à relier aux différences d'amortissement des circuits. Cette constatation nous a conduits à étudier l'influence de l'adjonction d'une résistance en série dans le circuit.

Influence d'une résistance série. — La figure 7 montre la caractéristique obtenue quand on ajoute une résistance de 25 Ω en série avec la cellule d'électrolyse. Le courant correspondant à la partie DE de la courbe est effectivement bien plus stable et n'a plus tendance à s'annuler. Toujours dans le domaine DE on trouve que la tension aux bornes de la décharge est $U(I) = V - RI = 80\ V = Cte$ si R représente la résistance totale du circuit.

Influence de la nature de la cathode. — Pour une solution donnée la nature de l'électrode n'a pas d'influence sur l'allure de la caractéristique. L'utilisation d'une électrode de tungstène ou de carbone dont les températures de fusion sont élevées, nous a permis l'étude des e. c. jusqu'à des tensions élevées. Avec une électrode de carbone et une solution concentrée on obtient une décharge intermittente intense (*fig.* 8). L'intervalle de temps entre deux décharges successives devient pour des tensions élevées, assez important pour que l'effet soit perceptible à l'œil (effet stroboscopique).

Influence de la concentration. — Les tensions correspondant aux points B, C, D, E augmentent avec la dilution. Dans le cas des solutions diluées, le retour à l'électrolyse se poursuit (avec une fréquence devenue faible à partir de D) jusqu'en E.

Influence de la nature de l'électrolyte. — L'allure des caractéristiques varie un peu avec la nature du soluté : les caractéristiques obtenues avec des acides montrent des

zones (réduites) où le courant est bien stable. Avec NaCl, les résultats sont identiques à ceux obtenus avec NaOH. On retrouve dans tous les cas la même évolution des courbes courant-temps, et l'interprétation en est la même.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) J. Garbarz-Olivier et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 77.
(2) J. Garbarz-Olivier et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1359.
(3) MM. Mergault, J. C. Valognes et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 26.

Laboratoire de Physique des Liquides ioniques,
Tour 15,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Utilisation de l'électrode à pâte de carbone pour la mesure du pH des mélanges eau-acide sulfurique.* Note (*) de M. **Philippe Gaillochet** et Mme **Denise Bauer**, présentée par M. Gaston Charlot.

On utilise, pour l'étude des mélanges eau-acide sulfurique, une électrode à pâte de carbone contenant de la tétrachloro-*para*-benzoquinone. Le liant est constitué par la solution sulfurique étudiée. Cette méthode, combinée à l'utilisation de références de potentiel supposées indépendantes du solvant permet de proposer une échelle de pH des mélanges eau-acide sulfurique.

Les méthodes électrochimiques sont particulièrement adaptées à l'étude des réactions en solution. Par contre, leur utilisation est délicate lorsque le composé électroactif est un précipité. Habituellement, on dépose sur un conducteur métallique (électrode) la substance à oxyder (ou à réduire). Quelque auteurs [(1), (2), (3)] ont proposé d'employer une électrode à pâte de carbone, au sein de laquelle sont dispersés les produits à étudier. Nous présentons ci-dessous un exemple d'application de telles électrodes à la détermination du pH des mélanges eau-acide sulfurique.

L'étude de l'acidité des mélanges eau-acide sulfurique a fait l'objet de nombreux travaux [(4) à (8)]. Les difficultés résident, d'une part, dans le choix d'un composé de référence permettant de comparer entre eux les divers mélanges et, d'autre part, dans le choix d'une méthode de mesure du pH.

D'après (7) et (8), le ferrocène peut être utilisé comme référence de potentiel, le pH étant mesuré à l'aide d'une électrode à hydrogène. Cette méthode, cependant, ne convient pas en milieu concentré, l'électrode à hydrogène n'y fonctionnant plus.

Conservant le ferrocène comme référence de potentiel, nous avons utilisé, pour la mesure du pH, des composés indicateurs donnant lieu à des réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent des ions H^+ solvatés. Ces composés indicateurs sont choisis parmi les espèces insolubles dans les milieux étudiés, afin que leur activité soit constante.

Parmi les corps envisageables (9), nous avons retenu la tétrachloro-*para*-benzoquinone, plus communément appelée chloranile, et notée Q dans la suite. Le système oxydoréducteur tétrachloro-*para*-benzoquinone/tétrachloro-*para*-benzohydroquinone (notée H_2Q), est quasi rapide dans les milieux étudiés (10). Q et H_2Q sont, de plus, peu solubles dans les mélanges eau-acide sulfurique. La réaction électrochimique est la suivante :

$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2Q.$$

Généralités sur l'électrode a pate de carbone. — On prépare la pâte de carbone par mélange de graphite pulvérulent et de chloranile; le liant est constitué par la solution sulfurique étudiée. Le pourcentage en poids de chloranile dans la pâte (m_Q), exprimé par rapport au graphite, est inférieur ou égal à 5 %; la fraction pondérale de graphite, rapportée à la masse de liant, est voisine de 0,5.

Nous avons utilisé la pâte de carbone pour deux applications distinctes :

— réalisation d'une électrode $H_2Q\downarrow/Q\downarrow$: une partie du chloranile, dispersé dans la pâte, est réduite électrochimiquement en sa forme hydroquinonique; cette électrode permet d'effectuer des potentiométries à courant nul;

— réalisation d'une électrode contenant seulement du chloranile et utilisée pour tracer des courbes intensité-potentiel (*fig.* 1). On remarque, lorsque l'on fait décroître le potentiel, la présence d'un pic cathodique correspondant à la transformation $Q \rightarrow H_2Q$. Lors du balayage retour, on enregistre un pic anodique dû à la réaction inverse. Les courbes que nous présentons ont une forme analogue à celle des courbes obtenues par

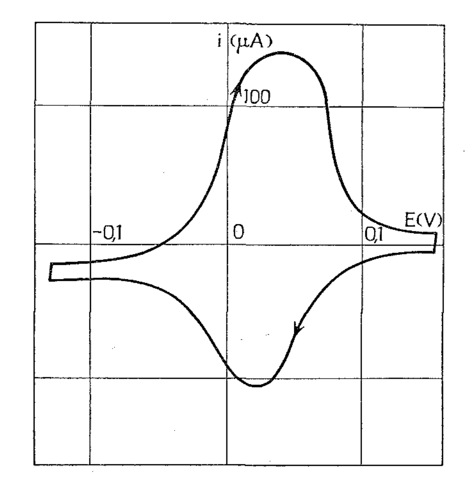


Fig. 1. — Voltampérométrie à une électrode à pâte de carbone, contenant du chloranile; $m_Q = 1\,\%$; acide sulfurique $x = 0{,}02$; électrode de comparaison : électrode au sulfate mercureux dans l'eau; vitesse de balayage : 15 mV/mn; électrodes et solution immobiles.

électrochimie en couche mince [(11), (12)], ou par voltampérométrie classique dans le cas où il y a adsorption du dépolarisant (13).

Le mécanisme de réduction ou d'oxydation des composés inclus dans la pâte est décrit dans diverses publications [(1), (2), (3), (14)]. La demi-somme des potentiels de pics est approximativement égale au potentiel normal apparent du système red-ox étudié.

Application a la détermination du pH des mélanges eau-acide sulfurique. — Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode à pâte de carbone contenant le système $H_2Q\downarrow/Q\downarrow$, dans un mélange de fraction molaire x en acide sulfurique, s'exprime, à 22°C, par

$$(E_{eq})_x = E^{0\prime}_{H_2Q\downarrow/Q\downarrow} + \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{a_Q}{a_{H_2Q}}\right)_x + 0{,}059\log(a_{H^+})_x.$$

L'état de référence utilisé pour l'ion hydrogène solvaté est la solution aqueuse infiniment diluée. Pour le chloranile et sa forme réduite, nous choisissons comme état de référence le corps solide; du fait de leurs faibles solubilités dans les milieux sulfuriques,

Q et H_2Q sont en équilibre, dans le liant, avec leur phase solide respective. Il vient, pour tout x :

$$a_Q = a_{H_2} = 1; \qquad \text{d'ou} \qquad (\text{pH})_x = -\log(a_{H^+})_x = \frac{E^{0'}_{H_2Q\downarrow/Q\downarrow} - (E_{eq})_x}{0{,}059}.$$

La valeur du potentiel normal apparent du système $H_2Q\downarrow/Q\downarrow$ est de 0,70 V/(E. N. H).

Le potentiel d'équilibre $(E_{eq})_x$ est mesuré soit par voltampérométrie, soit par potentiométrie à courant nul. En effet, expérimentalement, on remarque que la demi-somme des potentiels de pics est voisine, dans tous les mélanges, du potentiel d'équilibre obtenu par potentiométrie à courant nul.

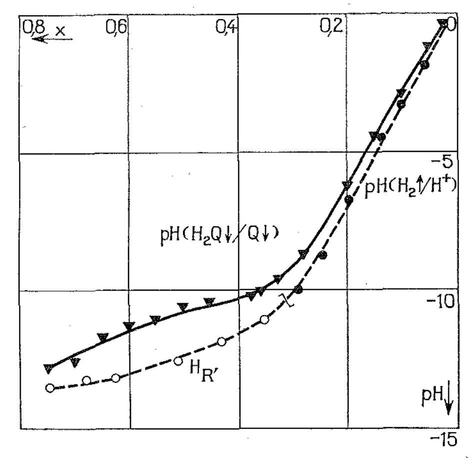


Fig. 2. — Acidité des mélanges eau-acide sulfurique :
- - - - fonction d'acidité construite d'après ([8]);
——— fonction d'acidité déterminée à l'aide du système $H_2Q\downarrow/Q\downarrow$.

Dans les deux cas, l'électrode de comparaison utilisée est l'électrode au sulfate mercureux et au sulfate de potassium saturés dans l'eau. Les variations de son potentiel, en fonction de la composition du mélange, ont été mesurées par rapport à divers systèmes de références de potentiel indépendantes du solvant ([15]).

La fonction d'acidité correspondante est représentée sur la figure 2. L'intérêt de la méthode décrite ci-dessus est de permettre de prolonger l'échelle de pH dans les milieux concentrés; l'écart maximal entre nos valeurs et celles indiquées par $H_{R'}$ est de l'ordre de 1,5 unité de pH.

(*) Séance du 13 juin 1973.

([1]) F. A. Schultz et T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 10, 1965, p. 95.
([2]) W. R. Ruby et C. G. Tremmel, *J. Electroanal. Chem.*, 18, 1968, p. 231.
([3]) J. M. Lecuire, *Analysis* (à paraître).
([4]) L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2721.
([5]) F. Coussement, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 100.
([6]) L. Michaelis et S. Granick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1361.
([7]) H. Strehlow et H. Wendt, *Z. Phys. Chem.*, N. F., 30, 1961, p. 141.

([8]) D. Bauer et M. Bouchet, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 21.
([9]) H. Alt, H. Binder, A. Köhling et G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, 17, 1972, p. 873.
([10]) D. Bauer, P. Gaillochet et M. Bouchet (à paraître).
([11]) F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1498.
([12]) F. C. Anson et A. T. Hubbard, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 58.
([13]) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3737.
([14]) D. Bauer et P. Gaillochet (à paraître).
([15]) M. Bouchet, *Thèse*, Paris, 1973.

Mme D. B. :
Laboratoire de Chimie analytique,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05;

Ph. G. :
Société Péchiney-Ugine-Kuhlmann,
23, *rue Balzac,*
75008 *Paris.*

STRUCTURE MOLÉCULAIRE. — *Sur les moments électriques d'acyl-2 tellurophènes.*
Note (*) de MM. **Henri Lumbroso, Daniel-Marcel Bertin, Francesco Fringuelli** et **Aldo Taticchi**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'examen des moments électriques du tellurophène et du tétrahydrotellurophène, des formyl-2, acétyl-2, méthoxycarbonyl-2 tellurophènes et de l'acétyl-2 méthoxycarbonyl-5 tellurophène a permis de préciser la grandeur du moment mésomère du tellurophène et les conformations des acyltellurophènes étudiés.

Dans la présente Note nous communiquons et tentons une analyse des moments électriques de divers dérivés du tellurophène, récemment synthétisés par Fringuelli et Taticchi ([1]). Les résultats obtenus ont été inscrits dans le tableau I, qui contient également les moments électriques des dérivés correspondants du furanne, du thiophène et du sélénophène.

TABLEAU I ([a])

[*Les moments sont exprimés en unités debye* (D).]

Dérivé	Furanne	Thiophène	Sélénophène	Tellurophène
Non substitué	0,72 ([2])	0,54 ([3])	0,52 ([4])	0,46 ([b])
Tétrahydro-	1,75 ([2])	1,89 ([2])	1,81 ([2])	1,63
Méthyl-2	0,72 ([2])	0,67 ([2])	-	0,64
Hydroxyméthyl-2	1,99 ([c])	-	-	1,75
Formyl-2	3,54 ([5])	3,48 ([3])	3,25 ([4])	3,18
Acétyl-2	3,28 ([2])	3,37 ([2])	3,18 ([6])	2,97
Méthoxycarbonyl-2	-	1,91 ([2])	-	1,95
Acétyl-2 méthoxycarbonyl-5	-	-	-	2,44

([a]) Les moments électriques ont été déterminés en solution benzénique, à 25°C, en adoptant $P_E + P_A = R_D$.
([b]) μ (CCl_4) = 0,36 D (ce travail).
([c]) Déterminé dans la présente étude.

1. Le moment électrique des quatre tétrahydrohétérocyclopentadiènes C_4H_8X peut s'écrire sous la forme ([7]) :

$$\mu = 2\,M(C-X)\cos\alpha + M_h(X) + R + R_{ind},$$

où M (C−X) désigne le moment intrinsèque de la liaison C−X (défini par cette équation) dû au partage asymétrique entre les centres C et X du doublet liant, 2 α est l'angle CXC, M_h (X) représente le moment d'hybridation de l'hétéroatome, R la résultante des moments des liaisons H−C et R_{ind} la somme vectorielle des moments induits dans les méthylènes C (3) H_2 et C (4) H_2 par le dipôle du groupe H_2CXCH_2. Le moment intrinsèque serait la somme de deux termes [([7]), ([8])] : moment ionique $ed(b^2-a^2)$ et moment de recouvrement $4\,eab\int \varphi_C\,\varphi_X\,x\,d\tau$ [si l'on pose ψ (C−X) = $a\,\varphi_C + b\,\varphi_X$], et le moment d'hybridation égal à

$$2\,e(1-b^2)\,F(\alpha)\int (ns)(np)\,x\,d\tau \quad (^7).$$

Selon que X = O, S, Se ou Te l'angle CXC a pour valeurs : 106°12′ ([9]), 93°24′ ([10]), 89°6′ ([11]) et 85° (admis), le moment ionique M_i (C−X) décroît progressivement car les électronégativités des atomes O, S, Se et Te sont, suivant Allred et Rochow ([12]), de 3,50, 2,44, 2,48 et 2,01 [et d (C−X) = 1,43, 1,84, 1,86 et 2,06 Å, respectivement] et le moment de recouvrement M_r (C−X) suit le même ordre, étant selon Gibbs ([7]) de +0,27, −0,26, −0,67 et inférieur à −0,67 D. Le terme M_h (X) dépend de la nature de l'hétéroatome, du caractère ionique de la liaison (par le coefficient b^2) et de l'angle 2 α qui fixe le taux d'hybridation *ns* de l'orbitale atomique hybride φ_X; l'intégrale présente dans l'expression de M_h (X) a pour valeurs (en unités atomiques) 0,634, 1,112, 1,266 et (non calculée) ([7]).

Cette brève analyse montre, comme observé, qu'il ne peut exister de corrélation entre le moment des hétérocycles C_4H_8X et l'électronégativité de leur hétéroatome X.

2. La différence μ (C_4H_4X)−μ (C_4H_8X) est une mesure du moment mésomère présent dans l'hétérocyclopentadiène. L'ordre des valeurs ainsi calculées (1,03, 1,35, 1,29 et 1,17 D) suggère que le caractère aromatique du tellurophène est plus proche de celui du furanne que de celui du thiophène ([13]), résultat en accord avec ce qu'indiquent les spectres de résonance magnétique nucléaire ([14]) et les spectres d'absorption ultraviolets des furanne, thiophène, sélénophène et tellurophène ([1]).

3. Les formyl-2, acétyl-2 et méthoxycarbonyl-2 tellurophènes peuvent en principe exister sous deux conformations (que nous supposerons planes) *c* et *t* (TeO-*cis* et TeO-*trans*), définies par la situation mutuelle des atomes de tellure et d'oxygène carbonylique (*fig.*).

Te C X O

Forme TeO-*cis*

Te C O X

Forme TeO-*trans*

Conformations TeO-*cis* et TeO-*trans* des acyl-2 tellurophènes (X = H, Me ou O′Me).

Acceptant, comme nous l'avons justifié pour les acyl-2 furannes ([5]), thiophènes ([3]), sélénophènes ([4]) et pyrroles ([15]), que les moments prédits M (*c*) et M (*t*) pour les formes TeO-*cis* et TeO-*trans* des acyl-2 tellurophènes peuvent être calculés à partir du moment du tellurophène, molécule dont la géométrie est actuellement bien connue ([16]), et des moments, 2,99, 2,92 et 1,93 D, du benzaldéhyde, de l'acétophénone et du benzoate de méthyle inclinés, respectivement, à 34, 49 et 63° sur l'axe C−CO, on trouve les résultats consignés dans le tableau II, que l'on doit considérer comme approximatifs.

TABLEAU II

Dérivé	μ (mesuré)	M (*c*)	M (*t*)	Pourcentage de forme TeO-*cis*
Formyl-2 tellurophène	3,18 D	3,31 D	2,81 D	72
Acétyl-2 tellurophène	2,97	3,31	2,63	47
Méthoxycarbonyl-2 tellurophène ([a])	1,95	2,37	1,57	42

([a]) On a supposé que le groupe ester a la conformation MeO′-*cis* ([17]).

L'acétyl-2 méthoxycarbonyl-5 tellurophène peut exister sous quatre conformations planes, cc', ct', tc' et tt' (c et t indiquent le site de l'oxygène de l'acétyle, c' et t' celui de l'oxygène carbonylique du groupe ester), ayant pour moments respectifs : 4,78, 1,39, 1,51 et 3,30 D. Si l'on suppose que les populations de ces conformères dépendent seulement des situations (c ou t, c' ou t') des deux oxygènes carbonyliques par rapport à l'atome de tellure, on peut montrer aisément que l'on doit avoir :

$$(cc') = 0,47 \times 0,42, \quad (ct') = 0,47 \times 0,58, \quad (tc') = 0,53 \times 0,42,$$
$$(tt') = 0,53 \times 0,58,$$

puisque $E(cc') - E(ct') = E(c') - E(t')$ entraîne $(cc')/(ct') = (c)/(t)$, etc. En fait le moment trouvé pour l'acétyl-2 méthoxycarbonyl-5 tellurophène (2,44 D) est inférieur de 0,54 D à celui calculé pour le mélange des quatre conformères pondérés par les coefficients (théoriques) indiqués. On peut penser que la population de la forme cc' est réduite en raison de la répulsion électrostatique qui y règne entre les dipôles (2,4 D) des deux carbonyles, à peu près parallèles et distants de 6,3 Å [$U = (\mu^2/d^3) = 0,35$ kcal/mole].

(*) Séance du 18 juin 1973.

(1) F. Fringuelli et A. Taticchi, *J. Chem. Soc.*, Perkin I *transactions*, 1972, p. 199.
(2) A. L. McClellan, *Tables of experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963; O. A. Osipov, V. I. Minkin et A. Garnovskii, *Spravochnik po Dipol'nym Momentam*, Izd. Vysshaya Shkola, Moscou, 1971.
(3) H. Lumbroso, D. M. Bertin et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1720.
(4) H. Lumbroso, D. M. Bertin, J. Morel et C. Paulmier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1921 et p. 1924.
(5) D. M. Bertin, C. Chatain-Cathaud et M.-Cl. Fournié-Zaluski, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1112.
(6) S. V. Tsukerman, V. D. Orlov et V. F. Lavrushin, *Zhur. Strukt. Khim.*, 10, 1969, p. 263.
(7) J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.
(8) C. A. Coulson et M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 593.
(9) A. Almenningen, H. M. Seip et T. Willadsen, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 2748.
(10) Z. Náhlovská et B. Náhlovský, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 3534.
(11) Z. Náhlovská, B. Náhlovský et H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 1093.
(12) A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 5, 1958, p. 264.
(13) H. Lumbroso, D. M. Bertin, F. Fringuelli et A. Taticchi, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1973, p. 342.
(14) F. Fringuelli, G. Marino et A. Taticchi, Recherches inédites.
(15) D. M. Bertin, M. Farnier et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 462 et 1875; *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(16) R. D. Brown et J. G. Crofts, *Structure du tellurophène par examen du spectre en micro-ondes*, Communication privée à l'un de nous (F. Fringuelli).
(17) R. F. Curl Jr, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1529; M. Oki et H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 3144.

Laboratoire de Chimie générale,
Université de Paris-VI,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05
et
Istituto di Chimica Organica,
Università di Perugia,
Via Elce di Sotto, 10,
06100 *Pérouse,*
Italie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode d'obtention des solutions solides de sesquioxydes de titane et de vanadium.* Note (*) de MM. **François Maillot** et **René A. Pâris**, transmise par M. Georges Champetier,

En pyrolysant des complexes mixtes $(NH_4)_2 [(Ti_xV_{1-x}) O (C_2O_4)_2]$ en atmosphère d'hydrogène à des températures comprises entre 600 et 1300°C suivant la composition, les auteurs ont préparé les solutions solides des sesquioxydes $Ti_xV_{1-x}O_{1,5}$ dont les paramètres sont en bon accord avec ceux des produits obtenus par réaction des oxydes à haute température (> 1600°C) mais dont la réactivité est notablement plus élevée.

Les sesquioxydes Ti_2O_3 et V_2O_3 sont susceptibles de se dissoudre mutuellement en toutes proportions et les paramètres des réseaux hexagonaux de ces solutions solides rapportés dans deux publications [(1), (2)] sont assez concordants. Pour réaliser de telles solutions solides par réaction des oxydes individuels préparés préalablement, il a fallu chauffer les mélanges de poudre à haute température : soit dans l'arc (1), soit pendant 10 h à 1600°C sous vide (2). La méthode toute différente que nous avons mise en œuvre pour préparer ces solutions solides est une application du procédé général préconisé en 1964 par J. Pâris et R. Pâris (3) et qui consiste à pyrolyser un complexe mixte en atmosphère appropriée ce qui permet d'obtenir un oxyde mixte à basse température en s'affranchissant de la préparation des oxydes simples et des difficultés de leur réaction mutuelle.

La présente Note a donc pour objet de décrire brièvement les modalités d'application de la méthode et de comparer les caractéristiques des solutions solides de sesquioxydes ainsi obtenues à celles que signalent les travaux antérieurs.

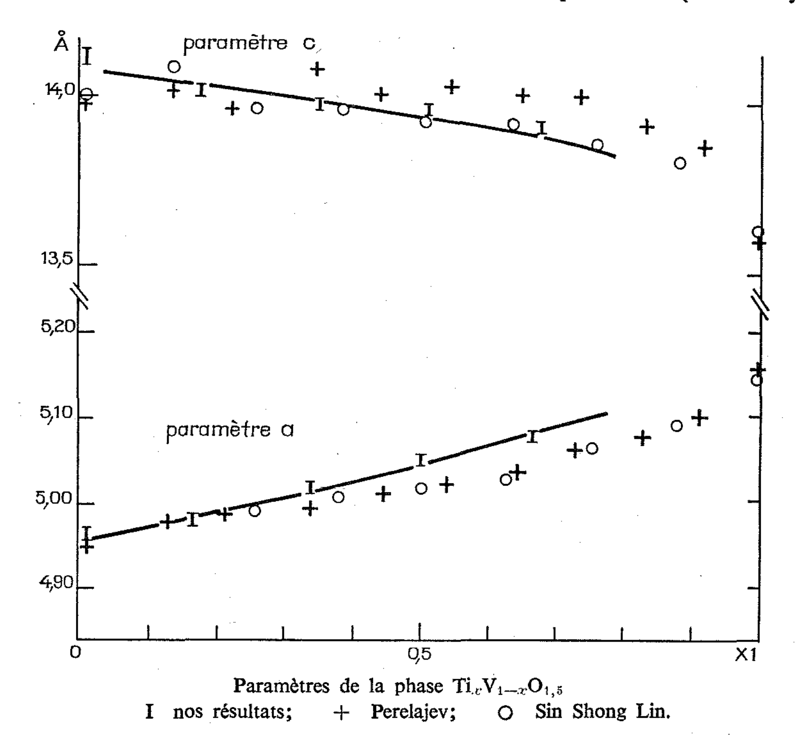
Obtention des solutions solides de sesquioxydes. — Le complexe mixte soumis à la pyrolyse est un dioxalato-titanate-vanadate d'ammonium de formule générale $(NH_4)_2 [(Ti_xV_{1-x}) O (C_2O_4)_2]$ que l'on obtient par syncristallisation de solutions aqueuses des complexes simples $(NH_4)_2 [VO (C_2O_4)_2]$ et $(NH_4)_2 [TiO (C_2O_4)_2]$ en proportions connues déterminant la valeur de x. Pour aboutir à des cristaux mixtes homogènes, on fait cristalliser de telles solutions rapidement à l'ébullition.

Ces cristaux sont pyrolysés en atmosphère d'hydrogène pur pendant 2 h à une température choisie en fonction de la teneur en titane du complexe envisagé. En effet, au moment où les cristaux du complexe mixte se décomposent dans cette atmosphère réductrice, ils conduisent directement à des cristaux de la solution solide d'oxydes mais comme la réduction est d'autant plus difficile que le rapport Ti/V est plus élevé, il faut effectuer ce traitement à des températures croissantes avec la teneur en titane si on veut aboutir au même degré d'oxydation final.

En fait, comme on peut connaître avec une précision satisfaisante, la teneur en oxygène de la phase obtenue par mesure du gain de poids à la réoxydation, on peut déterminer, par quelques expériences préliminaires, les bonnes conditions de pyrolyse conduisant, pour un rapport donné Ti/V, à la phase $Ti_xV_{1-x}O_{1,5}$ cherchée. Tandis que des températures de 600 à 800°C permettent d'obtenir facilement la phase sesquioxyde dans le domaine riche en vanadium, il faut opérer entre 1000 et 1200°C pour obtenir ce résultat à partir de 50 % de titane et, en fait, nous n'avons pas pu, dans nos conditions opératoires, obtenir des solutions de sesquioxydes contenant plus de 66,7 % de titane.

Étude cristallographique des solutions solides. — Sur chacune des solutions solides d'oxydes préparées selon la méthode précédemment décrite, nous avons effectué un diagramme de poudre avec une chambre Debye-Scherrer de 360 mm de diamètre en utilisant la radiation du cuivre.

Nous référant aux travaux antérieurs attribuant à ces solutions solides un système trigonal de groupe d'espace, R $\bar{3}$ C, nous avons calculé les paramètres (dans un système



Paramètres de la phase $Ti_xV_{1-x}O_{1,5}$
I nos résultats; + Perelajev; O Sin Shong Lin.

hexagonal) en utilisant la méthode des moindres carrés selon un programme élaboré par Loiseleur permettant d'affecter aux valeurs une précision déterminée. Cette dernière est d'autant plus grande que les phases sont mieux cristallisées (raies plus fines), qu'elles ont donc été préparées à plus haute température (cas des systèmes riches en titane).

Ceci apparaît dans le tableau où sont rassemblées les valeurs des paramètres pour quelques solutions solides et pour la phase pure V_2O_3.

La figure permet de comparer nos résultats à ceux des travaux antérieurs et de constater que les phases obtenues suivant notre méthode, à température relativement basse, ont des caractéristiques cristallographiques très semblables à des produits de haute température.

Réactivité des solutions solides. — La différence essentielle entre nos solutions solides de sesquioxydes obtenues à des températures comprises entre 600 et 1200°C et celles auxquelles conduit la réaction entre oxydes au-delà de 1600°C est une différence de réactivité qui résulte évidemment d'une différence de grain cristallin. La comparaison la plus facile entre les réactivités de tels produits sera l'enregistrement de leur courbe

TABLEAU

Formule de la solution solide	a (Å)	c (Å)
$Ti_{0,667}V_{0,333}O_{1,500}$..............	5,074 ± 0,006	13,933 ± 0,004
$Ti_{0,500}V_{0,500}O_{1,500}$..............	5,051 ± 0,004	13,963 ± 0,004
$Ti_{0,333}V_{0,667}O_{1,500}$..............	5,017 ± 0,005	13,982 ± 0,008
$Ti_{0,167}V_{0,833}O_{1,300}$..............	4,977 ± 0,007	14,020 ± 0,007
Phase pure V_2O_3...............	4,954 ± 0,010	14,111 ± 0,024

thermogravimétrique de réoxydation à l'air. Sans reproduire ici de telles courbes, précisons simplement que pour une solution solide Ti_2O_3-V_2O_3 à 16,7 % de Ti_2O_3 préparée à 600°C, l'oxydation à l'air s'effectue entre 200 et 400°C alors que pour la même solution solide préparée à 1000°C, l'oxydation s'effectue entre 300 et 600°C.

Ces réactivités élevées, vis-à-vis de l'oxydation en particulier, pour les solutions solides de sesquioxydes obtenues à basse température seront mises à profit pour les transformer en solutions de bioxydes comme nous le montrerons dans une prochaine publication.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) SIN SHONG LIN, *Thesis*, University of Kansas, 1966.
(2) V. A. PERELYAEV, G. P. SHVEIKIN et S. I. ALYAMOVSKY, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Neorg. Mat.*, 1968, p. 1372.
(3) J. PÂRIS et R. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1138.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre,*
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction radicalaire des cétones α-cyclopropaniques par l'hydrure de tributylétain : influence des facteurs stériques sur la régiosélectivité de l'ouverture du cycle.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Godet** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Henri Normant.

La régiosélectivité de l'ouverture du cycle, au cours de l'addition radicalaire de l'hydrure de tributylétain aux méthyl-2 cyclopropylalkylcétones, dépend de la nature du groupe alkyle R : en série *trans*, la sélectivité décroît avec la taille de R; on constate l'évolution inverse en série *cis*. L'ensemble des résultats peut être interprété sur la base d'effets stériques et d'états de transition dans lesquels la cétone cyclopropanique adopte des conformations de type *transoïde*.

L'addition de l'hydrure de tributylétain aux cétones α-cyclopropaniques, en présence d'initiateurs radicalaires tel l'azobisisobutyronitrile (AIBN), s'accompagne d'ouverture de cycle [(1), (2), (3)], selon :

C–R, O; $(C_4H_9)_3Sn^{\bullet}$; R, $OSn(C_4H_9)_3$; 1 – $(C_4H_9)_3SnH$, 2 – CH_3OH; R, O

Nous avons montré que, dans le cas des méthyl-2 cyclopropylalkylcétones, la configuration *cis* conduit de préférence aux cétones linéaires (influence des facteurs stéréo-électroniques) alors que l'isomère *trans* entraîne la formation prépondérante de cétones ramifiées (influence des effets polaires de l'addition radicalaire) (2) :

COR → → R, O (majoritaire) + R, O

COR → → R, O + R, O (majoritaire)

Les résultats que nous rapportons ici montrent que la régiosélectivité de l'ouverture du cycle varie avec la nature, et plus particulièrement la taille, du groupe R : le taux de cétone linéaire croît avec l'encombrement stérique de ce groupement.

CAS DES MÉTHYL-2 ACYLCYCLOPROPANES DE CONFIGURATION *trans*. — Les résultats que nous avons enregistrés sont regroupés dans le tableau I ci-après.

On peut remarquer que plus R est volumineux [évaluation par les constantes stériques E_s de Taft (4)], moins la réaction est régiosélective. Cette séquence ne correspond pas à ce que l'on aurait pu attendre en tenant compte de l'effet électronique du groupe R : une étude cinétique dans la série des benzoylcyclopropanes substitués sur le noyau aromatique nous a montré qu'une augmentation de l'effet donneur du substituant est associée à une baisse de réactivité (3), donc, en principe, à une augmentation de sélectivité.

Notre interprétation, basée sur l'effet stérique de R, tient compte des conformations « *cisoïde* » et « *transoïde* » que peut adopter la cétone cyclopropanique lors de l'attaque du radical organostannique.

TABLEAU I

R	Réduction (%)	Pourcentages relatifs n-C_4H_9—COR	Pourcentages relatifs i-C_4H_9—COR
H	100	8	92
CH_3	85	15	85
n-C_4H_9	62	35	65
i-C_3H_7	61	35	65
i-C_4H_9	63	38	62
t-C_4H_9	27	45	55

Dans le cas d'une géométrie « *cisoïde* », deux radicaux homoallyliques **A** et **B** peuvent se développer au niveau de l'état de transition :

CH3, H, H, O, R —≡Sn.→ H, R, C=C, CH_3-ĊH-CH_2, OSn≡ (**A**) + H, R, C=C, ĊH2-CH, OSn≡, CH_3 (**B**)

On peut constater qu'une augmentation de taille du groupe R ne doit pas affecter, de façon sensible, les vitesses relatives de formation de **A** et de **B** (les interactions « *cis* » entre R et H restent identiques).

Il n'en est pas de même dans le cas d'une géométrie « *transoïde* » :

CH3, H, H, O, R —≡Sn•→ H, OSn≡, C=C, CH_3-ĊH-CH_2, R (**C**) + H, OSn≡, C=C, ĊH2-CH, R, CH_3 (**D**)

Un groupe isopropyle étant plus encombrant qu'un groupe n-propyle, l'augmentation de la taille de R, en interaction « *cis* », défavorise de plus en plus la formation de **D**; il s'ensuit une plus grande proportion de **C**, c'est-à-dire, finalement, de cétone linéaire.

CAS DES MÉTHYL-2 ACYLCYCLOPROPANES DE CONFIGURATION *cis*. — Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

Ici, plus R est volumineux, plus la réaction est régiosélective. Nous disposons, dans cette série, de renseignements d'ordre cinétique qui montrent que la réactivité diminue avec la taille de R (à 69°C, $k_{rel} = 1$ pour CH_3; 0,81 pour n-C_4H_9; 0,32 pour i-C_3H_7 et 0,18 pour t-C_4H_9). Ce simple fait peut, en lui-même, justifier l'augmentation de sélectivité observée.

TABLEAU II

R	Réduction (%)	Pourcentages relatifs n-C_4H_9—COR	i-C_4H_9—COR
CH_3	65	90	10
n-C_4H_9	48	97	3
i-C_3H_7	46	98	2
t-C_4H_9	43	100	0

De plus, l'argument stérique, déjà avancé pour la série *trans*, peut être appliqué de la même manière pour la série *cis* : un état de transition de type « *transoïde* » rend compte des résultats expérimentaux. Dans cette hypothèse, la tendance très marquée à la formation de cétone linéaire est justifiée par l'examen des conformations réactives **E** et **F** permettant les recouvrements orbitalaires nécessaires à l'ouverture du cycle [5] :

E **F**

Compte tenu de l'interaction entre **R** et le méthyle porté par le cycle, on conçoit aisément que la conformation **F** soit particulièrement défavorisée, et ceci d'autant plus que **R** est encombrant.

En conclusion, l'étude de la réactivité des deux séries de méthyl-2 acylcyclopropanes isomères nous amène à proposer l'intervention d'états de transition dans lesquels la cétone cyclopropanique adopte des conformations de type « *transoïde* ».

Notre interprétation est basée sur l'hypothèse d'une ouverture du cycle simultanée à l'attaque du radical organostannique [[2], [3]]. On peut cependant remarquer que la formation initiale d'un radical α-tributylstannyloxycyclopropylcarbinyle permettrait une interprétation similaire des résultats; l'ouverture du cycle aurait probablement lieu à partir de conformations « *transoïdes* », qui sont privilégiées par suite de l'encombrement du groupe tributylstannyle.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) M. PEREYRE et J. Y. GODET, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3653.
(2) J. Y. GODET et M. PEREYRE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1183.
(3) J. Y. GODET et M. PEREYRE, *J. Organometal. Chem.*, 40, 1972, p. C 23.
(4) R. W. TAFT, *Steric effects in organic chemistry*, M. S. Newmann ed., John Wiley and Sons, New-York, 1956.
(5) W. G. DAUBEN et R. E. WOLF, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2361.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de nouvelles cétones : alcoxy et phénoxy*-2 *tétrahydropyrannones*-3. Note (*) de MM. **Daniel Anker, Denis Descours** et **Henri Pacheco**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les alcoxy et phénoxy-2 tétrahydropyrannones-3, jusqu'alors inconnues, sont synthétisées de deux façons différentes.

Le premier procédé consiste à oxyder les alcools correspondants par le diméthylsulfoxyde en présence de dicyclohexylcarbodiimide et d'acide orthophosphorique; la seconde voie implique la préparation d'hydroxy-2 dibromo-3.3 tétrahydropyranne dont une nouvelle synthèse est décrite. Le dérivé dibromé conduit aux cétones cherchées par action des alcoolates, phénates ou d'une solution de triéthylamine dans l'alcool ou le phénol.

Des travaux ont été réalisés dans notre laboratoire concernant les propriétés pharmacologiques et chimiques d'amino-3 flavanones-4 et d'amino-3 chromannones-4 ainsi que leur synthèse à partir des flavanones et chromannones correspondantes [(1), (2), (3)]. Il semblait intéressant de poursuivre ces études dans la série du tétrahydropyranne pour accéder aux dérivés des aminotétrahydropyrannols du type **1** et **2** apparentés à des oses aminés.

Les travaux de notre groupe, précédemment cités, nous ont conduits à envisager, comme précurseurs de ces deux types d'aminotétrahydropyrannols, les cétones du type **3**.

R_1 N R_2 O OR — **1**

R_1 N R_2 OH O OR — **2**

O O OR — **3**

Les tétrahydropyrannones-3 et 4, bien que leur synthèse ne soit pas toujours aisée, étaient déjà décrites dans la littérature [(4), (5)]. Par contre, les alcoxy ou phénoxy-2 tétrahydropyrannones du type **3**, qui présentent par leur fonction acétal une parenté avec la série des pyrannosides, étaient inconnues. Ceci nous a amenés à mettre au point la synthèse de telles cétones.

Oxydation des tétrahydropyrannols-3. — Parmi les différentes voies d'accès, nous avons tout d'abord essayé l'oxydation des alcoxy-2 tétrahydropyrannols-3 **4**, déjà connus [(4), (6)], dans des conditions qui permettaient de conserver la fonction acétal.

Les oxydations par le permanganate en milieu alcalin et par le réactif de Sarett se sont montrées inefficaces; l'oxydation par le tétroxyde de ruthénium, largement utilisée par Tronchet et coll. (7), nous a semblé un procédé trop onéreux pour des préparations importantes.

Nous avons pu obtenir les cétones cherchées **3** ($R = C_2H_5$, $R = C_6H_5$) par oxydation à froid au diméthtysulfoxyde en présence de dicyclohexylcarbodiimide et d'acide orthophosphorique selon la technique décrite par Pfitzner et Moffat (8), avec des rendements respectifs de 70 et 38 %.

Cependant, l'extraction des cétones à partir du mélange réactionnel est laborieuse car il est parfois très difficile d'éliminer les sous-produits soufrés et, de plus, les cétones telles que R = C_2H_5 sont très solubles dans l'eau. Il semble d'ailleurs que ces cétones donnent avec l'eau des hydrates du type de ceux observés par Tronchet et coll. dans une série voisine ([9]); nous avons vu, en effet, isoler et caractériser par son spectre RMN le phénoxy-2 tétrahydropyranne diol 3.3.

Nous avons également essayé la technique d'oxydation de Albright et Goldman ([10]) (diméthylsulfoxyde en présence d'anhydride acétique) mais nous n'avons obtenu que le méthylthiométhyléther de l'alcool de départ ([5]) avec un rendement de l'ordre de 50 %.

DMSO, DCC / PO_4H_3 ; DMSO / Ac_2O ; 4 ; 3 ; 5 ; OH ; OR ; OCH_2SCH_3

A PARTIR DU DIBROMO-3. 3 HYDROXY-2 TÉTRAHYDROPYRANNE. — Le mécanisme d'obtention des alcoxy-2 tétrahydropyrannols-3 à partir de la chlorhydrine du dihydropyranne, proposé par Bakassian et coll. ([11]) à la suite de l'isolement de l'époxyde intermédiaire par Wakselman et Wartski ([12]) était le suivant :

Cl ; OH ; $RO^\ominus$; $^\ominus OR$; OR

On pouvait penser qu'un mécanisme semblable pourrait intervenir en partant d'un dérivé dihalogéné tel que **6** et conduire à la cétone cherchée :

Br ; Br ; OH ; $RO^\ominus$; $^\ominus OR$; 6 ; 3 ; OR

C'est ce que nous avons pu réaliser. Le dérivé **6** était déjà décrit ([13]) mais avec un rendement faible; une autre voie, en quatre étapes, nous a assuré un rendement global de 65 % à partir du dihydropyranne, la préparation du bromo-3 dihydropyranne à partir du dihydropyranne ayant déjà été décrite par Paul ([14]).

Br ; Br_2 ; Br ; Br ; Br ; H_2O ; Br ; Br ; OH ; 6

Le traitement de **6** par les alcoolates ou phénates conduit aux cétones cherchées mais les rendements ne dépassent pas 35 à 40 %. Il semble se former des sous-produits résultant de l'action de **6** sur l'époxyde intermédiaire ainsi que des aldols des cétones obtenues. C'est ainsi que nous avons pu isoler et caractériser l'aldol **7** dont les données spectrales paraissent en bon accord avec la structure suivante :

De tels aldols, stables, avaient d'ailleurs déjà été signalés (9).

Pour éviter la formation de ces divers sous-produits nous avons chauffé le dérivé **6** au bain-marie en présence d'un excès de phénol ou d'alcool et de deux équivalents de triéthylamine. Nous avons ainsi obtenu, sans difficulté, les cétones du type **3** ($R = CH_3$, $R = C_2H_5$, $R = C_6H_5$) avec des rendements respectifs de 71, 72 et 63 %. C'est ce dernier procédé que nous avons retenu comme le plus rentable et le plus rapide.

Les cétones décrites ainsi que les autres produits nouveaux **5** et **7** ont été caractérisés par leurs spectres de RMN et infrarouge. Leur analyse ou celle de leur dérivé cristallisé (dinitro-2.4 phénylhydrazone) est en bon accord avec la formule proposée. Les données expérimentales et analytiques détaillées seront indiquées dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) N. Sarda, A. Grouiller, H. Pacheco et A. Cier, *Bull. Soc. chim.*, *Fr.*, 1972, p. 3183.
(2) N. Sarda, A. Grouiller et H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Pli cacheté 1972, n° 1785.
(3) N. Sarda, *Thèse de Doctorat* (à paraître).
(4) K. Alder, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 1860.
(5) R. M. Kanojia et R. E. Adams, *Org. Prep. Proc. Int.*, 4 (2), 1972, p. 59.
(6) R. Aguilera, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1966, p. 82.
(7) J. M. J. Tronchet, R. Graf et R. Gurny, *Helv. Chim. Acta.*, 55, 1972, p. 613.
(8) K. E. Pfitzner et J. G. Moffat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3027.
(9) J. M. J. Tronchet et J. Tronchet, *Helv. Chim. Acta*, 53 (5), 1970, p. 1174.
(10) J. D. Albright et L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2416.
(11) G. Bakassian, F. Chizat, D. Siniou et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 621.
(12) C. Wakselman et L. Wartski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2242.
(13) W. A. Bonner, P. J. Werth et M. Roth, *J. Org. Chem.*, 1962, p. 1575.
(14) R. Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1 (5), 1934, p. 1397.

Laboratoire de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Perfectionnement de la technique d'analyse séquentielle de peptides.* Note (*) de M. **Daniel Raulais**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'utilisation d'un tampon diméthylbenzylamine améliore le rendement et simplifie le processus de la dégradation d'Edman appliquée aux peptides et aux protéines.

L'élucidation de la structure de polypeptides possédant une activité biologique nécessite l'isolement de plusieurs milligrammes de substance purifiée. Cet obstacle peut devenir insurmontable lorsque le polypeptide est présent en quantité infime dans le matériel biologique. Toute amélioration de rendement de l'analyse séquentielle a pour corollaire la diminution de la masse de produit extractif requise et représente un progrès notable.

La dégradation séquentielle de protéines comporte deux réactions successives : l'addition de phénylisothiocyanate sur les groupements aminés libres à pH 9,5, suivie de la coupure spécifique de la première liaison peptidique, rendue ainsi labile, par un acide fluoré volatil anhydre [1]. Edman propose comme tampon d'addition un mélange molaire de quadrol ou N, N-N', N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) éthylendiamine dans du propanol aqueux, tamponné à pH 9,5 par de l'acide trifluoroacétique. Mais dans le cas de chaînes peptidiques courtes, ce système a l'inconvénient d'extraire une quantité variable du dérivé isothiocyanate de peptide lors de l'élimination du quadrol par de l'acétate d'éthyle.

Le remplacement du tampon quadrol par un tampon diméthylbenzylamine évite le lavage par de l'acétate d'éthyle et réduit les pertes consécutives à la solubilisation du peptide en milieu basique.

TECHNIQUES. — Le séquenceur automatique « SOCOSI PS. 100 » est modifié pour diminuer l'évaporation par l'adjonction d'un bouchon en « Kel. F. » au-dessus de la coupe de réaction. Le programme choisi est identique pour chaque étape et comporte une seule réaction d'addition du phénylisothiocyanate et une seule réaction de coupure. On distribue en deux fois le tampon pour maintenir son niveau à peu près constant durant l'addition.

Les réactifs et solvants utilisés sont fraîchement purifiés [2], sauf dans le cas du propanol, de l'acétate d'éthyle et de la diméthylbenzylamine, où les techniques suivantes donnent de meilleurs rendements :

a. le propanol est traité en milieu basique par du borohydrure de sodium ; la fraction eutectique obtenue par distillation (propanol ; eau, v/v 71,8-28,2) ne donne pas de réaction avec les réactifs de Schiff et de Tollens ;

b. l'acétate d'éthyle est traité préalablement par du borohydrure de sodium en milieu basique puis suivant la technique habituelle de purification [3] : on obtient ainsi un solvant de pureté « séquentielle » avec un rendement supérieur à 80 % ;

c. la diméthylbenzylamine est soumise à l'action du borohydrure de sodium avant d'être purifiée suivant la méthode d'Edman [2] appliquée à la pyridine.

Les dérivés phénylthiohydantoïnes des acides aminés sont analysés en chromatographie en phase gazeuse sur un appareil « Perkin-Elmer » modèle 900, équipé de détecteur à ionisation de flamme, suivant le mode opératoire de Pisano et Bronzert ([4]).

Les autres dérivés phénylthiohydantoïnes (Asn., Lys., Glu., Gln., Asn., Tyr.) sont identifiés par chromatographie sur plaque de gel de silice fluorescente en utilisant le système de solvants (H) d'Edman. Les étapes présentant les résidus Arg. et His. sont reconnues par réactions colorées [([5]), ([6])].

L'intérêt de la technique proposée est établi en procédant à la dégradation de deux polypeptides de séquence connue, le glucagon de porc cristallisé (29 acides aminés) et la calcitonine de saumon (32 acides aminés).

RÉSULTATS. — 1° *Analyse du glucagon.* — Le tableau I rapporte les quantités en micromoles de dérivés phénylthiohydantoïnes d'acides aminés obtenus à différentes étapes en utilisant le tampon diméthylbenzylamine.

Les quantités des dérivés directement analysables en phase gazeuse sont indiquées en micromoles, elles sont calculées par comparaison avec des échantillons authentiques.

TABLEAU I

Dégradation de 0,5 μ moles *de glucagon* (1,5 mg)

Étapes	2 Ser	4 Leu	5 Thr	6 Phe	7 Ser	8 Ser
μ moles	0,052	0,13	0,08	0,14	0,07	0,027

Étapes	11 Ser	14 Leu	16 Ser	19 Ala	18 Phe	23 Val
μ moles	0,025	0,088	0,013	0,025	0,013	0,003

2° *Comparaison des dégradations du glucagon en milieu quadrol et diméthylbenzylamine.* — Le tableau II rapporte les rendements respectifs en dérivés aminés stables, c'est-à-dire pour Leu, Phe, Ala, Val.

TABLEAU II

Rendements de dégradation de 0,5 *et* 0,15 μ moles *de glucagon*

Étapes	4 Leu	6 Phe	14 Leu	19 Ala	22 Phe	23 Val
0,5 μ mole avec quadrol	0,06	0,09	0,0065		Indosable	
0,5 μ mole avec diméthylbenzylamine	0,13	0,14	0,088	0,025	0,013	0,003
0,15 μ mole avec diméthylbenzylamine	0,034	0,03	0,004		Indosable	

L'utilisation du tampon diméthylbenzylamine permet l'identification de 23 résidus alors que celle du tampon quadrol ne permet d'en reconnaître que 14 à partir de la même quantité d'hormone. Ces 14 enchaînements peuvent être déterminés à partir de 0,5 mg (0,15 μ moles) de glucagon seulement, si le tampon diméthylbenzylamine est utilisé.

3° *Analyse de la calcitonine de saumon.* — Le tableau III rapporte les différents rendements en dérivés phénylthiohydantoïnes d'acides aminés analysés par chromatographie en phase gazeuse.

TABLEAU III

Dégradation de 0,3 μ moles (1,1 mg) *de la calcitonine de saumon*

Étapes	2 Ser	4 Leu	6 Thr	8 Val	9 Leu	10 Gly	11 Thr	12 Leu
μ moles	0,1	0,26	0,08	0,07	0,07	0,08	0,04	0,04

Étapes	16 Leu	19 Leu	21 Thr	23 Pro	25 Thr	27 Thr	28 Gly
μ moles	0,02	0,014	0,004	0,004	0,002	0,001	0,004

A partir de 0,3 μ moles de calcitonine de saumon (1,1 mg) il est donc possible d'identifier les 28 premiers acides aminés sur les 32 que comporte la molécule complète.

DISCUSSION. — Diverses modifications ont été proposées pour minimiser la solubilité du peptide au cours de la dégradation séquentielle, comme la fixation du peptide sur une résine insoluble [(7), (8)]. Toutefois, le rendement de la réaction d'addition sur la résine est souvent bas et dans certains cas, des réactions secondaires bloquent la dégradation au niveau de l'acide aspartique (9).

L'utilisation de plusieurs tampons successifs est aussi préconisée (10) : tampons quadrol molaire, quadrol dilué (nécessitant moins d'acétate d'éthyle) et finalement à base de diméthylallylamine ou diéthylallylamine. Ce dernier tampon est utilisé dans les dégradations manuelles (11) mais du fait de sa volatilité (É 77°C), le pH tend à diminuer au cours de la réaction d'addition du phénylisothiocyanate particulièrement dans un appareil automatique tel que celui conçu par Edman et Begg : les rendements de dégradation sont faibles. D'autre part, cette amine peut provoquer des réactions secondaires en présence de groupements histidines (12). L'emploi de trois tampons successifs nécessite souvent une étude préalable pour connaître le nombre d'étapes possibles avec chacun.

Enfin, Braunitzer (13) suggère une addition préliminaire de sel de sodium de sulfophénylbenzylisothiocyanate sur les groupements aminés libres. Cette technique très utile dans le cas des chaînes aminées comportant des résidus lysines (notamment des fragments tryptiques) a l'inconvénient d'empêcher l'identification du premier acide aminé et des résidus lysines. Elle pourrait diminuer encore de façon notable la quantité de peptide nécessaire à une étude séquentielle.

CONCLUSION. — Le tampon diméthylbenzylamine donnerait d'aussi bons rendements que le quadrol dans le cas de protéine (14); il est d'utilisation générale pour des dégradations effectuées manuellement ou à l'aide d'un séquenceur.

Dans le cas de polypeptides comportant une trentaine d'acides aminés, il permet d'opérer avec des quantités de produits de l'ordre du milligramme.

(*) Séance du 18 juin 1973.

([1]) P. EDMAN, *Acta Chem. Scand*, 4, 1950, p. 283.
([2]) P. EDMAN et G. BEGG, *Eur. J. Biochem.*, I, 1967, p. 80.
([3]) A. I. VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green and Co., London, 1956, p. 174.
([4]) J. J. PISANO, T. J. BRONZERT et H. B. BREWER Jr, *Anal. Biochem.*, 45, 1972, p. 43.
([5]) C. EASLY, *Biochim. Biophys. Acta*, 107, 1965, p. 386.
([6]) S. YAMANDA et H. A. HANO, *Biochim. Biophys. Acta*, 130, 1966, p. 538.
([7]) G. R. STARK, *in* C. B. ANFINSEN, J. T. EDSALL et F. M. RICHARDS, *Advances in protein chemistry*, 24, 1970, p. 261.
([8]) R. A. LAURSEN, M. J. HORN et A. G. BONNER, *Febs Letters*, 21, 1972, p. 67.
([9]) W. KONISGSBERG, *Methods Enzymol*, 11, 1967, p. 461.
([10]) H. D. NIALL, H. T. KEUTMANN, D. H. COPP et J. T. POTTS Jr, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 64, 1969, p. 771.
([11]) P. EDMAN, *in* S. B. NEEDLEMAN, *Protein Sequence Determination*, Berlin, Springer-Verlag, 1970, p. 211.
([12]) B. BLOMBACK, M. BLOMBACK, B. HESSEL et S. IWANAGA, *Nature*, 215, 1967, p. 1445.
([13]) G. BRAUNITZER, B. SCHRANK et A. RUHFUS, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 351, 1970, p. 1589.
([14]) M. A. HERMODSON, L. H. ERICSSON, K. TITANI, H. NEURATH et S. A. WALSH, *Biochem.*, 11, 1972, p. 4493.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 163,
Service Biophysique,
C. H. U. Saint-Antoine,
27, *rue de Chaligny,*
75012 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Sources de certaines erreurs possibles dans les études de la saturation diélectrique.* Note (*) de MM. **Wieslaw Furmański**, **Ireneusz Strzalkowski** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans la variation mesurée de la permittivité des liquides, d'une conductivité relativement grande, sous l'influence d'un champ électrique intense, les auteurs ont distingué, en dehors de l'effet de la saturation diélectrique, les contributions apportées par l'effet Joule et par la variation de la conductivité. Ils ont aussi montré la nécessité de tenir compte de la déformation du signal.

La saturation diélectrique consiste en la variation non linéaire de la permittivité d'un milieu lorsqu'on applique un champ électrique intense (E), avec la variation de celui-ci. Ce phénomène est caractérisé par le rapport $a = (\varepsilon_E - \varepsilon)/E^2$, ε_E et ε étant les valeurs de la permittivité respectivement dans le champ appliqué et en l'absence de ce champ.

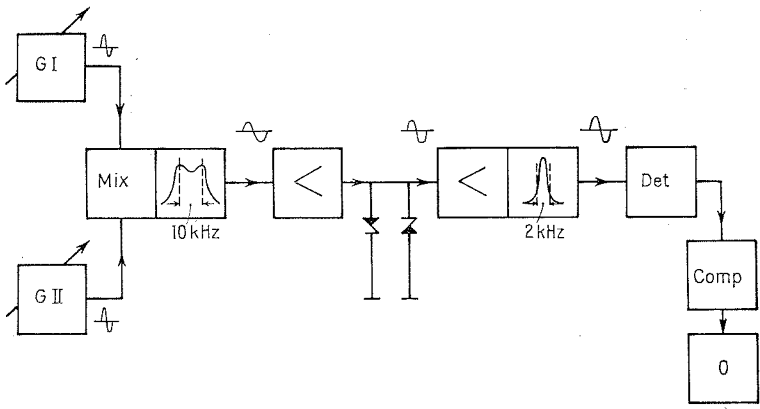


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage : G I, générateur de mesure; G II, générateur local; Det, détecteur; Comp, compensateur; O, oscillographe. Les détails seront décrits par ailleurs.

Piekara et son école ont utilisé le coefficient *a* pour étudier des propriétés de certaines molécules (1) et des interactions moléculaires (2) en phase liquide. De telles études exigent une grande précision de la détermination de $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_E - \varepsilon$. Dans le cas d'un liquide de conductivité relativement grande ($\sigma > 10^{-13}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) il se produit un effet Joule au cours de la mesure. Malecki (3), pour réduire cet effet, a élaboré un appareillage permettant d'appliquer un champ intense pendant un temps de l'ordre de 1 ms. Pour que l'échauffement soit négligeable, le temps d'impulsion appliquée ne doit pas, suivant Malecki et Nowakowa (4), dépasser une certaine valeur.

Dans le travail exposé nous avons essayé de tenir compte aussi des autres sources d'erreurs expérimentales en examinant l'influence : (*a*) de la durée de l'application du champ; (*b*) de l'état du liquide étudié et (*c*) de la transmission du signal par le système de mesure.

Nous avons construit un récepteur superhétérodyne (*fig.* 1). La cellule de mesure thermostatée à (20 ± 0,1)°C, faisait partie du circuit GI. La variation de la fréquence

était enfin, par discrimination, transformée en un signal de tension observé sur l'oscillographe. Une variation de la capacité de $4{,}8.10^{-4}$ pF provoquait un déplacement du spot de 10 mm. Désignons par S la sensibilité (en pF/mm) de l'appareil et par x le déplacement (en mm) du spot. L'application du champ provoque une variation ($\Delta\varepsilon$) de la permittivité du liquide remplissant la cellule, donc une variation (ΔC) de sa capacité. On a $\Delta C = S x$ et $\Delta\varepsilon = \Delta C / C_0$, C_0 étant la capacité active de la cellule vide.

Pour étudier la transmission du signal par le dispositif de mesure, nous avons construit un modulateur de fréquence à diode de silicium, monté en parallèle avec le circuit résonnant du générateur de mesure. En agissant sur la tension de polarisation, nous avons fait varier la capacité de la diode en synchronisation avec la base de temps de l'oscillographe. La régulation R, L, C dans un impulsateur spécial à basse tension nous a permis d'étudier l'allure de l'impulsion.

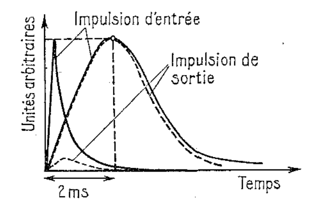


Fig. 2. — Impulsions : brève et longue.

Dans l'étude des liquides de grande conductivité on essaie d'obtenir l'impulsion la plus courte possible pour minimiser l'échauffement. Mais pour les impulsions brèves la déformation du signal par l'appareil est grande. La figure 2 montre les réponses du système aux impulsions brève et longue. Un tel procédé permet de trouver la durée minimale de la croissance d'impulsion bien reproduite par le système et de normaliser l'étalonnage.

Pour vérifier la méthode nous avons utilisé : butanol-1, pentanol-1 et hexanol-1, déjà étudiés par la même technique [(3), (5)]. Les produits ont été soigneusement séchés et distillés au-dessus d'alumine calcinée pour chromatographie, dans une colonne correspondant à 39 plateaux théoriques. La température d'ébullition des produits finals se situait dans un intervalle inférieur à 0,05°. Sitôt après la distillation (soit A cet état du liquide), nous avons mesuré la conductivité (σ_0). L'action pendant 2 h du champ 20 kV/cm abaissait la conductivité (σ_1); soit B l'état qui se prolongeait 10 s après la cessation du champ. Désignons ensuite par C l'état dans lequel se trouve le liquide après quelques heures de la cessation du champ (conductivité un peu supérieure à σ_1). Nous avons mesuré la valeur de a en appliquant : (*a*) un champ statique; (*b*) une impulsion longue (croissance 1,5 ms et décroissance 1,5 ms) et (*c*) une impulsion brève (croissance 0,2 ms et décroissance 1,5 ms).

En opérant dans la cellule de laiton, nous avons constaté une action chimique de l'alcool sur le métal sous l'influence d'un champ intense. C'est pourquoi nous avons ensuite préféré une cellule d'acier inox au chrome. (Il est probable que le tantale conviendrait encore mieux.)

Le tableau fournit les résultats obtenus. Chaque valeur est la moyenne des résultats des mesures effectuées pour trois remplissages de la cellule. Pour chaque remplissage on a déterminé a en appliquant les trois intensités suivantes du champ : 26, 40 et 53 kV/cm.

TABLEAU

Valeurs moyennes de $-a.10^8$ *(en u. é. s.) avec une erreur inférieure a* 13 %

Alcool	État	Type du champ électrique: Champ continu	Impulsion longue	Impulsion brève
Butanol-1 ([a])	A	147	57,0	17,0
	B	104	26,7	10,0
	C	142	56,7	16,8
Pentanol-1 ([b])	A	103	34,0	11,0
	B	64	23,6	6,7
	C	101	31,5	10,2
Hexanol-1 ([c])	A	85	23,6	4,0
	B	52	13,0	2,0
	C	77	22,8	3,9

([a]) $\varepsilon = 18{,}4$; $\sigma_0 = 1{,}4.10^{-8}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\sigma_1 = 9{,}7.10^{-9}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
([b]) $\varepsilon = 15{,}2$; $\sigma_0 = 8{,}3.10^{-9}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\sigma_1 = 6{,}3.10^{-9}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
([c]) $\varepsilon = 13{,}3$; $\sigma_0 = 4{,}7.10^{-9}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\sigma_1 = 3{,}7.10^{-9}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Les résultats montrent la variation de ε par effet Joule. Mais la diminution de la conductivité, sous l'influence du champ intense, dans la branche contenant la cellule augmente la fréquence. En résumé, on peut exprimer la valeur mesurée $\Delta\varepsilon_{exp}$ de la variation de la permittivité par la formule

$$\Delta\varepsilon_{exp} = \alpha\left[\Delta\varepsilon_s + \Delta\varepsilon_{temp} + f(\Delta\sigma)\right],$$

où $\Delta\varepsilon_s$ est la variation de la permittivité cherchée, liée à l'effet pur de saturation; $\Delta\varepsilon_{temp}$ — la contribution au signal d'entrée, apportée par la variation de ε, liée à l'effet Joule; $f(\Delta\sigma)$ — la contribution introduite par la variation de la fréquence du générateur, due à la variation de σ; α — le coefficient de transmission du signal par l'appareil. Dans les liquides de conductivité relativement grande, il faut utiliser l'impulsion brève pour laquelle $\alpha < 1$. Il est alors nécessaire de déterminer α en étudiant la déformation du signal par l'appareil et d'étalonner celui-ci de façon dynamique pour chaque type d'impulsion, au lieu de pratiquer un étalonnage statique comme le font les autres auteurs. Pour que $f(\Delta\sigma)$ soit négligeable devant $\Delta\varepsilon_s$ il faut construire un générateur de mesure tel que, même les variations importantes de la conductivité du liquide ne changent pratiquement pas la fréquence.

(*) Séance du 25 juin 1973.
(1) A. PIEKARA, S. KIELICH et A. CHELKOWSKI, *Arch. Sci.*, 12 (fasc. spéc.), 1959, p. 59.
(2) A. PIEKARA, *Acta phys. Polon.*, 10, 1950, p. 107.
(3) J. MALECKI, *Ibid.*, 21, 1962, p. 13.
(4) J. MALECKI et J. NOWAKOWA, *Fiz. Diel. Rad.*, P. T. P. N., 4, 1968, p. 35.
(5) J. MALECKI, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2144.

W. F. et I. S. :
Katedra Fizyki na Wydziale Chemicznym,
Politechnika Warszawska,
Varsovie, Pologne;
J. H. :
Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
13331 *Marseille-Cedex* 3,

ÉLECTROCHIMIE. — *Préparation électrochimique des bronzes d'hydrogène et de tungstène.* Note (*) de MM. **Gérard Siclet**, **Jean Chevrier**, Mme **Jeannine Lenoir** et M. **Charles Eyraud**, présentée par M. Louis Néel.

La réduction électrochimique en milieu acide de l'oxyde WO_3 conduit à la formation de bronzes d'hydrogène et de tungstène. Les résultats obtenus permettent d'interpréter le phénomène de « spill-over » de l'hydrogène en catalyse hétérogène.

Depuis les travaux de Glemser et Naumann (1) la réduction de l'oxyde WO_3 en « bronze » H_xWO_3 par l'hydrogène naissant est bien connue [(2), (3), (4)]. La formation de tels composés à partir du trioxyde de tungstène sert actuellement de réaction test pour mettre en évidence la diffusion superficielle de l'hydrogène en catalyse d'hydrogénation sur métaux supportés (5). Boudart et coll. ont ainsi montré que le noir de platine catalyse la réduction par l'hydrogène de WO_3 en $H_{0,35}WO_3$, à température ambiante en présence de vapeur d'eau ou de méthanol [(6), (7)]. Les auteurs imaginent une adsorption dissociative des molécules d'hydrogène sur le platine, suivie d'une diffusion des atomes d'hydrogène sous forme de proton solvaté jusqu'à la surface de l'oxyde WO_3 (8).

Quelques travaux font état de la réaction de WO_3 avec l'hydrogène issu d'une cathode [(14), (15)], mais à notre connaissance aucune préparation électrochimique directe des bronzes d'hydrogène et de tungstène n'a été signalée. Les études effectuées concernent essentiellement la cinétique d'oxydation de l'hydrogène à des électrodes constituées d'oxyde WO_2, WO_3 (10), W_2O_5 (9) ou d'oxydes sous-stœchiométriques WO_{3-x} (11).

L'objet de cette Note est d'exposer nos résultats concernant la préparation de « bronzes » d'hydrogène et de tungstène par réduction électrochimique de l'oxyde WO_3, en milieu acide à l'interface d'électrodes de types variés et en l'absence d'hydrogène gazeux. Nos travaux ont été motivés par des observations préliminaires montrant que la réduction par l'hydrogène en présence de vapeur d'eau d'une couche de WO_3, en contact avec du platine déposé à sa surface par évaporation, se faisait uniquement dans la zone de coexistence des trois phases : oxyde, eau adsorbée, platine.

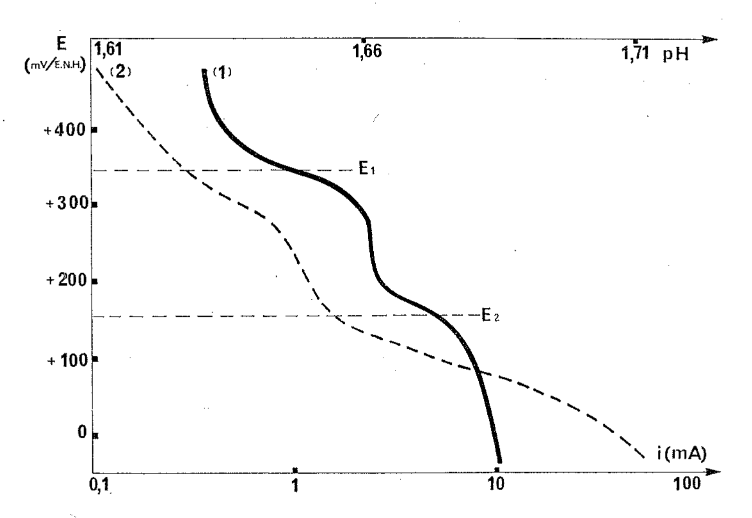
TABLEAU I

Influence de la nature des électrodes sur le potentiel de formation des bronzes

Nature de l'électrode	Électrolyte	E_1 (mV/E. N. H.)	E_2 (mV/E. N. H.)
Fil de tungstène oxydé	H_2SO_4	+176 (±15)	— 64 (±30)
WO_3 sur feutre de carbone	0,1 N	+196 (±15)	— 10 (±20)
WO_3 sur électrode de mercure	pH 1,2	+340 (±15)	—136 (±30)

Nous avons mis en œuvre trois types d'électrodes en milieu acide sulfurique 0,1 N. Le premier est réalisé par oxydation à l'air d'un fil de tungstène 99,99 % à 700°C pendant 5 h. Le second est un cylindre conducteur en feutre de carbone imprégné d'oxyde WO_3 en poudre. Enfin, le dernier type d'électrode est obtenu par dépôt de WO_3 sur une surface de mercure. Cette électrode est particulièrement intéressante par la très forte surtension

de la réaction de dégagement de l'hydrogène à sa surface. Toutes les expériences sont conduites en milieu liquide agité, en atmosphère neutre et après dégazage sous vide de l'oxyde. Les courbes courant-tension potentio-dynamiques enregistrées manifestent deux paliers correspondant à deux réactions successives dans le domaine cathodique (*fig.*). Nous avons indiqué dans le tableau les potentiels E_1 et E_2 relatifs aux deux réactions selon la nature du support de l'électrode d'oxyde.



Courbe intensité-potentiel en régime potentiodynamique d'une électrode d'oxyde WO_3 sur support de mercure, en milieu H_2SO_4, et évolution simultanée du pH de la solution.

(1) Courbe $E = f(i)$ corrigée de la chute de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Vitesse de balayage : 42 mV/h.

(2) Évolution du pH de la solution en fonction du potentiel.

Ces réactions sont rapides et complètes sur support de mercure ou de carbone. Les produits de réaction ont été identifiés par radiocristallographie. Quel que soit le type d'électrode, le premier palier correspond à la formation d'une phase de couleur bleue analogue aux « bronzes » de structure orthorhombique $H_{0,1}WO_3$ [1]. La deuxième réaction correspond à la formation d'une phase de couleur rouge de structure cubique ou tétragonale analogue aux « bronzes » $H_{0,5}WO_3$ ou $H_{0,33}WO_3$ [1], la résolution insuffisante des raies de diffraction X ne permettant pas d'évaluer les proportions respectives de ces deux constituants. Une réduction plus poussée à des potentiels cathodiques inférieurs n'a pas permis d'obtenir de sous-oxyde du trioxyde de tungstène.

Nos résultats permettent d'adopter l'écriture proposée par Hobbs et Tseung [12] pour l'équation générale de formation de ces bronzes dont nous nous proposons de présenter ultérieurement les constantes électrochimiques.

$$WO_3 + xe^- + xH^+ \rightarrow H_xWO_3.$$

Notre procédé de préparation électrochimique des bronzes d'hydrogène et de tungstène est entièrement compatible avec l'explication proposée par Lévy et Boudart concernant le rôle catalytique du platine et de l'eau dans la réduction de WO_3 à température

ambiante ([8]). Dans le cas de ces auteurs il s'agit de couples redox au sein du mélange, conduisant à la formation de piles locales. Le système peut être schématisé de la façon suivante :

Métal	Électrolyte adsorbé	Oxyde
Pd, Pt	H_2O, CH_3OH, etc.	WO_3
$x/2\ H_2 \rightarrow x\ H^+ + xe^-$	Diffusion des protons	$xe^- + x\ H^+ + WO_3 \rightarrow H_xWO_3$

Un tel mécanisme peut expliquer l'effet favorable de divers métaux, catalyseurs d'hydrogénation, dans la réduction de certains oxydes tels que CuO ([6]), NiO ([13]), CrO_3 et MoO_3 ([5]) à température modérée permettant l'existence d'une couche mobile de vapeur d'eau adsorbée.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) O. Glemser et C. Naumann, *Z. anorg. allg. Chem.*, 265, 1951, p. 288-302.
(2) P. G. Dickens et R. J. Hurditch, *Nature*, 215, 1967, p. 1266.
(3) P. G. Dickens et R. J. Hurditch, *The Chemistry of extended defects in non-metallic solids*, édité par L. Eyring et M. O'Keefe, North Holland, Amsterdam, 1970, p. 555-558.
(4) M. J. Sienko et H. Oesterreicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6568-6570.
(5) G. C. Bond, P. A. Sermon et J. B. P. Tripathi, Communication à la Réunion d'Automne de la Société chimique de Belgique, Louvain, 7 et 8 septembre 1972.
(6) M. Boudart, M. A. Vannice et J. E. Benson, *Z. Physik. Chem.*, *Neue Folge*, 64, 1969, p. 171-177.
(7) J. E. Benson, H. W. Kohn et M. Boudart, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 307-313.
(8) R. Lévy et M. Boudart, Communication à la Réunion d'Automne de la Société chimique de Belgique, Louvain, 7 et 8 septembre 1972.
(9) R. S. Stalica, *Diss. Abstr.*, 24, 1964, p. 4954.
(10) G. Feuillade, J. Bouet et B. Chenaux, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1527.
(11) A. M. Alquié, G. Crépy et C. Lamy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1471.
(12) B. S. Hobbs et A. C. Tseung, *Nature*, 222, 1969, p. 556-558.
(13) A. Roman et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 94.
(14) P. Jolibois et A. Nicol, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 225.
(15) N. Kobosew et N. I. Nekrassow, *Z. Elektrochem.*, 36, 1930, p. 529-544.

Université Claude Bernard,
Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
C. N. R. S.,
Équipe de Recherche associée n° 300,
« Étude des interphases »,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du piégeage de l'hydrogène cathodique par les dislocations dans le fer très pur écroui.* Note (*) de MM. **Rafik Bouraoui**, **Michel Cornet** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des mesures du coefficient de diffusion de l'hydrogène cathodique à la température ambiante et de résistivité à basse température effectuées sur des plaques de fer de zone fondue écroui, montrent que les dislocations provoquent un effet de piège transitoire sur l'hydrogène diffusible.

Les défauts structuraux ou chimiques du fer capturent de façon transitoire ou permanente l'hydrogène mobile ([1]). Cet effet de piège se traduit par une diminution du coefficient de diffusion expérimental. La nature des défauts responsables est très variable : dans le fer impur recuit, les joints de phases, en particulier entre les carbures et la ferrite ([2]), entraînent un piégeage important.

L'interaction de l'hydrogène et des dislocations est connue par frottement intérieur ([3]) et par autoradiographie ([4]), mais son influence sur la diffusion de l'hydrogène à la température ambiante n'avait pas été mise en évidence. En effet, les dislocations constituent des pièges d'efficacité faible et leur étude n'est possible qu'avec un fer très pur dans lequel aucun autre type de piégeage n'est observé ([5]).

Les dislocations sont créées dans le fer de zone fondue, soit par traction, soit par laminage. Pour chacun de ces modes de déformation, deux études parallèles en fonction du taux d'écrouissage (ε) sont menées, l'une de variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène, l'autre de variation de la résistivité à basse température. La densité de dislocations Λ et sa variation avec ε sont déduites des mesures de résistivité et de la valeur du coefficient d'influence des dislocations sur la résistivité ([6]). Le coefficient de diffusion de l'hydrogène cathodique est déterminé à la température ambiante en mesurant la période d'induction nécessaire à l'établissement du régime stationnaire de diffusion. Le flux d'hydrogène est détecté sous vide ou par oxydation anodique ([7]). La comparaison des valeurs du coefficient de diffusion après divers écrouissages (D_ε) et sans écrouissage (D_0) conduit, en appliquant la relation

$$\frac{D_0}{D_\varepsilon} = 1 + H.N$$

à la densité de pièges, N. En effet, H est une constante dont l'expression a été déterminée ([8]) sur la base de la théorie de Mc Nabb et Foster ([9]) et dont la valeur est calculable à partir des résultats expérimentaux :

$$H = \frac{1}{Co}\left[3 + 6\frac{N_L}{CoK} - 6\frac{N_L^2}{Co^2 K^2}\left(1 + \frac{CoK}{N_L}\right)\ln\left(1 + \frac{CoK}{N_L}\right)\right],$$

avec Co : concentration en hydrogène diffusible des couches métalliques proches de la face d'entrée; N_L : densité des sites normaux de diffusion.

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta Ex}{RT}\right),$$

ΔEx : énergie d'interaction entre l'hydrogène et les dislocations.

TABLEAU

Variation, avec le taux d'écrouissage ε, *de* D_ε, *coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température ambiante* ($cm^2.s^{-1}$).

N : densité de pièges ($pièges.cm^{-3}$);
Λ : densité de dislocations (cm^{-2});
$N_\perp$: nombre de pièges par plan atomique perpendiculaire aux dislocations.

a. Écrouissage par traction. ($H = 1,08.10^{-19}$ $sites^{-1}.cm^3$)

$\varepsilon = \Delta L/L_0$	D_ε	N	Λ	$N_\perp$
0,05	$7,5.10^{-5}$	$0,08.10^{19}$	$0,27.10^{10}$	3
0,10	6,9 »	0,17 »	0,54 »	3,1
0,15	6,2 »	0,28 »	0,81 »	3,5
0,20	5,6 »	0,42 »	1,06 »	4
Équations représentatives...	(*a*)	(*b*)	(*c*)	–

(*a*) $D_\varepsilon = (8,1\text{-}12,5\ \varepsilon).10^{-5}$; (*b*) $N = \frac{11,6\ \varepsilon}{8,1\text{-}12,5\ \varepsilon}10^{19}$; (*c*) $\Lambda = 5,4.10^{10}\ \varepsilon$.

b. Écrouissage par laminage. ($H = 1,01.10^{-19}$ $sites^{-1}.cm^3$)

$\varepsilon = (e_0 - e)/e_0$	D_ε	N	Λ	$N_\perp$
0,088	$5,1.10^{-5}$	$0,57.10^{19}$	$0,56.10^{10}$	10
0,2	5,5 »	0,45 »	0,86 »	5
0,22	5,1 »	0,57 »	0,91 »	6
0,28	4,3 »	0,85 »	1,07 »	8
0,30	4,4 »	0,81 »	1,13 »	7
0,41	4,4 »	0,81 »	1,42 »	6
0,51	4,1 »	0,94 »	1,68 »	6
0,60	4 »	0,99 »	1,92 »	5

Le rapport $N_\perp$ de la densité de pièges (N) au nombre de plans atomiques perpendiculaires aux dislocations ($10^8\ \Lambda$) est alors calculé. L'examen de ce rapport entre deux quantités obtenues indépendamment indique le rôle joué par les dislocations comme pièges responsables de la diminution du coefficient de diffusion expérimental.

Quel que soit le mode d'écrouissage considéré, traction (tableau *a*) ou laminage (tableau *b*), les valeurs du nombre de sites par plans atomiques perpendiculaires aux dislocations, $N_\perp$, restent comprises entre 10 et 3. Elles se trouvent en bon accord avec des analyses théoriques de Chou

et Li [(10), (11)] sur des mesures de solubilité de l'azote dans des alliages ferritiques Fe-Al (11). Une première analyse (10) a fourni $N_\perp = 5$, une seconde (11) permet de déduire $N_\perp \simeq 7$.

Les faibles variations observées avec la nature de l'écrouissage et son degré sont explicables par des différences dans l'arrangement des dislo-

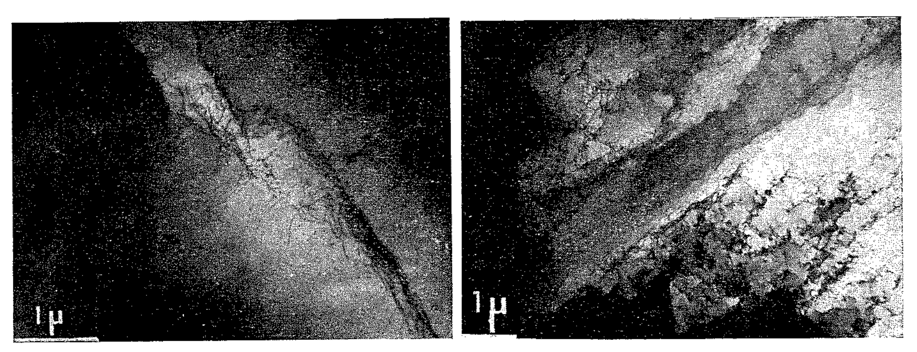


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1 (G×15 500). — Fer de zone fondue écroui par traction. $\varepsilon = 0{,}05$.

Fig. 2 (G× 8 200). — Fer de zone fondue écroui par traction. $\varepsilon = 0{,}12$.

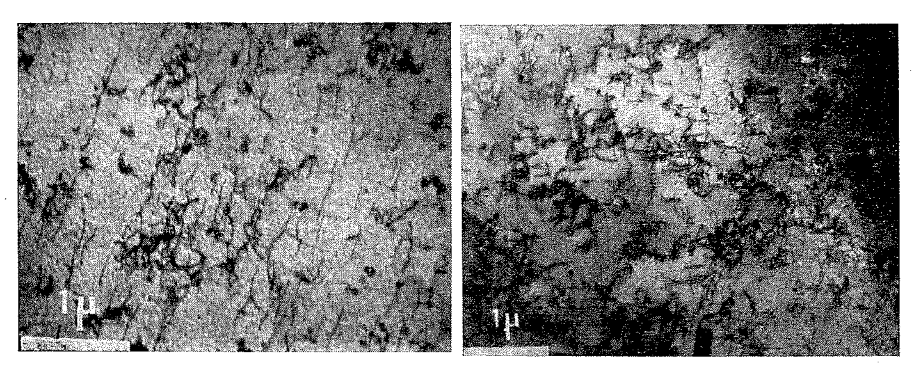


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3 (G×14 900). — Fer de zone fondue écroui par laminage. $\varepsilon = 0{,}05$.

Fig. 4 (G×14 700). — Fer de zone fondue écroui par laminage. $\varepsilon = 0{,}12$.

cations. Alors que l'écrouissage par traction fournit (*fig.* 1 et 2), même pour de faibles déformations, des écheveaux denses en dislocations, le laminage entraîne une répartition assez régulière (*fig.* 3) et la formation d'amas n'apparaît qu'en augmentant la déformation (*fig.* 4). Ainsi, $N_\perp$ semble d'autant plus grand que les dislocations sont plus régulièrement réparties; inversement, le nombre de sites par dislocations diminue lorsque celles-ci deviennent très proches et forment des amas.

La comparaison quantitative (tableau *a* et *b*) et qualitative (*fig.* 1 à 4) de la densité de pièges et de la densité de dislocations montre qu'un effet de piège, responsable de la diminution du coefficient de diffusion expérimental de l'hydrogène cathodique dans le fer pur écroui, peut être attribué aux dislocations.

Les micrographies électroniques ont été obtenues par M. Deluze.

(*) Séance du 4 juin 1973.

(1) R. A. Oriani, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 147.

(2) J. L. Dillard et Mme S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 132; M. Cornet, J. L. Dillard et Mme S. Talbot-Besnard, *Mém. scient. Rev. Met.*, 69, 1972, p. 689.

(3) R. Gibala, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1574.

(4) G. Lapasset, J. P. Laurent, M. Aucouturier et P. Lacombe, *L'hydrogène dans les métaux* (*Science et Industrie*, Paris), I, 1972, p. 108.

(5) M. Cornet et Mme S. Talbot-Besnard, *Corrosion T. P. F.*, 20, 1972, p. 523.

(6) P. Merklen, *Thèse*, Paris, 1968.

(7) J. L. Dillard et Mme S. Talbot-Besnard, *L'hydrogène dans les métaux* (*Science et Industrie*, Paris), I, 1972, p. 159.

(8) M. Cornet, *Thèse*, Paris, 1973.

(9) A. Mc Nabb et P. K. Foster, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 618.

(10) Y. T. Chou, J. C. M. Li, Proc. of the Symposium on *The Interactions between dislocations and point defects*, Harwell, I, 1968, p. 105.

(11) H. H. Podgurski, R. A. Oriani et F. N. Davis, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1603. J. C. M. Li, Y. T. Chou, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1606.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude, par autoradiographie, de l'influence des anciens joints γ sur l'initiation des fissures de fatigue dans un acier à roulement.* Note (*) de MM. **Leo Vincent**, **Bernard Coquillet** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

La germination des fissures en fatigue et les premiers stades de propagation sont, d'une manière générale, reliés aux paramètres cristallographiques du matériau [(1), (2)]. Or, s'il est relativement facile de mettre en évidence ces paramètres sur des structures simples [(3), (4), (5)], il n'en est plus de même pour des nuances utilisées en pratique, en particulier pour les aciers à roulements. Cest le cas de l'acier 100 C 6 qui a retenu ici notre attention, car la structure d'un tel acier est complexe (martensite aiguillée très fine, carbures de trempe et de revenu, austénite résiduelle).

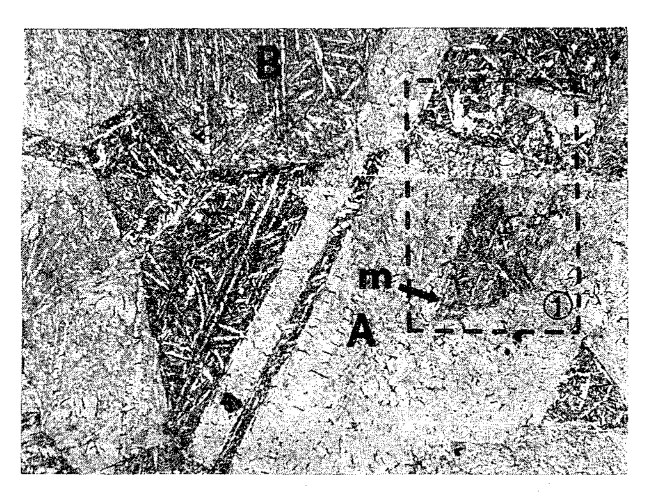


Fig. 1. — Vue d'ensemble de l'échantillon correspondant à la zone sollicitée en profondeur avant l'essai de fatigue. On remarque les microfissures de trempe des plaquettes de martensite [(6), (7)]. (G×100.)

Dans cette Note, nous cherchons à montrer quelle peut être l'influence de la structure de l'austénite-mère sur la genèse des premières fissures en fatigue. En particulier, pour voir quel peut être le rôle joué par les joints de grains γ primaires, un acier 100 C 6, dont l'analyse correspond au tableau, a été traité à 1000°C pendant 48 h pour obtenir des grains γ grossiers. Après trempe à l'huile, le taux d'austénite résiduelle est alors de 20 à 30 %. Nous retrouvons le faciès classique de la martensite, habituellement rencontrée dans ces aciers [(6), (7)] lorsque la trempe est réalisée depuis une température très élevée (*fig.* 1).

Techniques d'essai. — Les essais de fatigue sont effectués au moyen de machines originales réalisées au laboratoire avec la collaboration de l'INSA Lyon (8). Il s'agit d'un contact bille-plan qui simule les effets de charge statique intervenant dans la fatigue de

roulement. Pour une charge maximale de 175 kgf, nous avons fixé la fréquence à 25 Hz pour un nombre de cycles égal à 4.10^6. Les échantillons sont préparés suivant la technique des « demi-coquilles » déjà décrite [(9), (10)].

Pour retrouver les anciens joints de l'austénite-mère, nous utilisons l'autoradiographie : après dépôt de ^{59}Fe sur les faces des demi-coquilles, les échantillons sont maintenus à 1000°C pendant 48 h sous pression d'argon, puis trempés à l'huile. Par abrasion, on élimine ensuite la zone de diffusion en volume qui s'étend sur quelques microns;



Fig. 2. — Fissures de la zone I après l'essai de fatigue.
($G \times 200$.)

l'autoradiographie posée dans la zone de diffusion aux joints permet alors de retrouver les anciens joints γ et plus particulièrement ceux de grande énergie (*fig.* 3). L'échantillon d'essai est ensuite réalisé en accolant les deux faces sur lesquelles nous avons posé les autoradiographies.

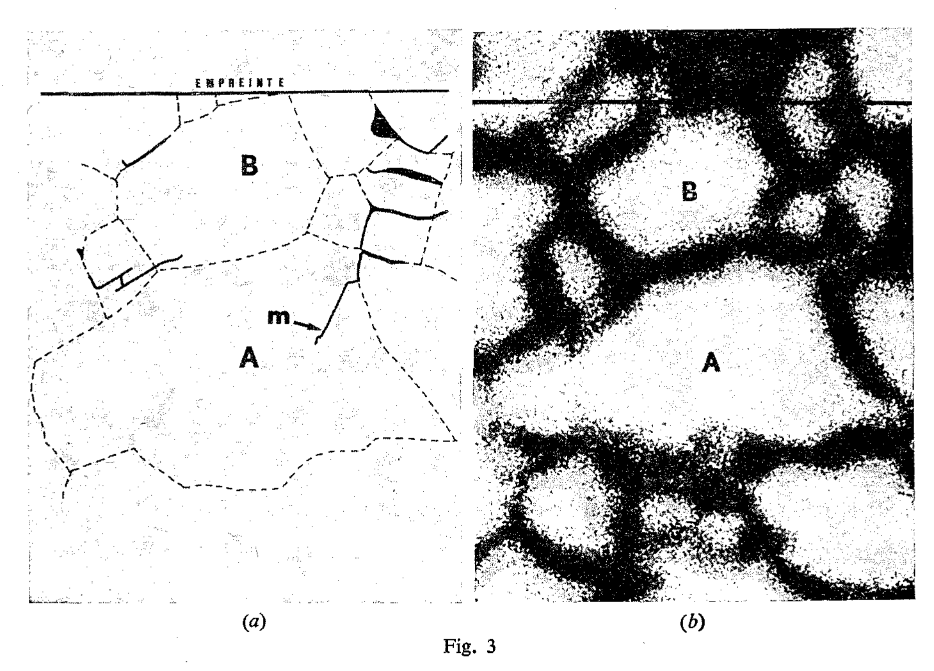
RÉSULTATS. — Après l'essai de fatigue, la comparaison de l'autoradiographie et de la micrographie des échantillons (*fig.* 1, 2 et 3) confirme le rôle prépondérant des joints de forte énergie de l'austénite-mère dans 80 % des fissures rencontrées. Des écailles ont été également obtenues à partir de ces joints.

TABLEAU

Analyse pondérale

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Mo %	Cr %	Ni %
1,1	0,27	0,14	0,002	0,009	0,02	1,45	0,05

Les joints de faible énergie peuvent être, exceptionnellement, des lieux de fissuration si leur position et leur orientation sont convenables par rapport au champ des contraintes en profondeur sous l'empreinte bille-plan. On remarque que les microfissures de trempe [(6), (7)] situées dans les plaquettes de martensite ne se sont pas propagées, tout au moins pour la durée d'essai choisie. Dans quelques cas isolés, des fissures ont rejoint, en suivant les interfaces des plaquettes de martensite, les microfissures préexistantes,



(*a*) (*b*)

Fig. 3

(*a*) Position des fissures de fatigue sous l'empreinte bille-plan, repérées par rapport aux joints γ décelés sur l'autoradiographie. (G × 75.)

(*b*) Autoradiographie de la même zone que la figure 1. (G × 75.)

dans la zone des contraintes maximales. Parfois les plans de mâcle de cette même austénite peuvent aussi, suivant leur orientation par rapport au champ de contraintes et à une fissure intergranulaire déjà formée, être un chemin privilégié de propagation (*fig.* 2).

Conclusion. — L'application des radiotraceurs et de l'autoradiographie à l'étude de la nucléation et de la propagation des fissures de fatigue par contact bille-plan a confirmé que les joints de grande énergie de l'austénite jouent un rôle prépondérant.

Nous nous proposons d'effectuer d'autres essais systématiques sur le même acier à des températures d'austénisation plus basses que celle que nous avons choisie, de façon à obtenir des grains γ plus fins et une teneur moindre en austénite résiduelle après trempe. Nous étudierons également l'influence d'un revenu à basse température pour contrôler, dans les conditions d'utilisation du 100 C 6, si les écailles ont toujours un lien avec les anciens joints γ, comme certains auteurs en ont émis l'hypothèse (11).

(*) Séance du 18 juin 1973.

(1) P. J. E. FORSYTH, *Symposium on Crack Propagation*, Cranfield, England, 1961.
(2) C. LAIRD, *Fatigue Crack Propagation*, A. S. T. M., STP 415, 1967, p. 131-168.
(3) R. CAZAUD, G. POMEY, P. RABBE et CH. JANSSEN, *La fatigue des métaux*, Dunod, Paris, 1969.
(4) A. W. THOMPSON, *Acta Met.*, 20, n° 9, septembre 1972, p. 1085.
(5) R. C. BOETTNER et A. J. MC EVILY, *Acta Met*, 13, septembre 1965, p. 937-946.
(6) G. KRAUSS et A. R. MARDER, *Metal. Trans.*, 2, septembre 1971, p. 2343-2357.
(7) R. G. DAVIES et C. L. MAGEE, *Metal. Trans.*, 3, janvier 1972, p. 307-313.
(8) B. MICHAU, D. BERTHE et M. GODET, Laboratoire de Mécanique des Contacts, I. N. S .A., Villeurbanne.
(9) L. VINCENT, B. COQUILLET et P. GUIRALDENQ, *Mat. Méc. Elect.*, mai 1973, p. 12-19.
(10) L. VINCENT, B. COQUILLET et P. GUIRALDENQ, *Bull. Cercle Etudes Met.*, 12, n° 6, 1973, p. 363-416.
(11) J. C. TYLER, R. A. BURTON et P. M. KU, *A. S. L. E. Trans.*, 6, 1963, p. 255-269.

Laboratoire de Métallurgie physique,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Une nouvelle représentation graphe-théorique pour des molécules qui ont une structure caténée.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous présentons ici une méthode graphe-théorique simple et nouvelle pour représenter des molécules qui possèdent une structure caténée ou nouée. Cette méthode mène à un procédé pour déterminer un polynôme caractéristique pour chaque structure.

Nous considérons d'abord des molécules qui se composent de quelques parties, reliées de façon à former une structure en chaîne. Chaque partie d'une telle structure s'appelle un chaînon ou un anneau. Les anneaux sont enchaînés dans la structure par un lien mécanique et non pas par une liaison chimique. Nous décrirons deux structures caténées dans la figure 1.



Fig. 1. — Deux exemples de molécules caténées.

Les molécules caténées ont été étudiées par de nombreux auteurs [(1) à (5)]. Quelques simples molécules caténées ont été preparées par Schill et coll. [(5) à (8)]. Un sommaire de ces travaux a été donné par l'auteur (9) et dans un livre détaillé par Schill (10).

A présent il n'y a pas une méthode commode pour représenter des structures caténées et il existe un besoin de développer une méthode simple à cet effet. Nous présentons maintenant une méthode de ce genre pour de telles structures. Cette méthode se fonde sur quelques études mathématiques de nœuds dans les filaments.

Les structures caténées sont tridimensionnelles mais toutes les structures peuvent être considérées comme une projection plate sur une surface plane. Dans cette projection, on représente les points de croisement des anneaux par un seul point. De cette manière, la surface plane peut être divisée en plusieurs régions, comme l'indique la figure 2.

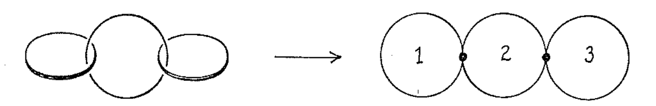


Fig. 2. — La projection d'une structure caténée sur une surface plainaire. Les chiffres indiquent les régions de cette surface.

Chaque région est marquée par un chiffre 1, 2, ..., n. Pour chaque anneau on obtient une région, car l'existence de régions entre deux anneaux n'est pas admissible dans la projection. Donc le nombre des régions est toujours égal au nombre des anneaux.

On place maintenant dans toutes les régions de la projection un sommet (11). Toutes les fois que deux anneaux sont caténés, les deux sommets correspondants deviennent reliés. Ainsi, on peut construire un graphe dual pour chaque projection. La conception

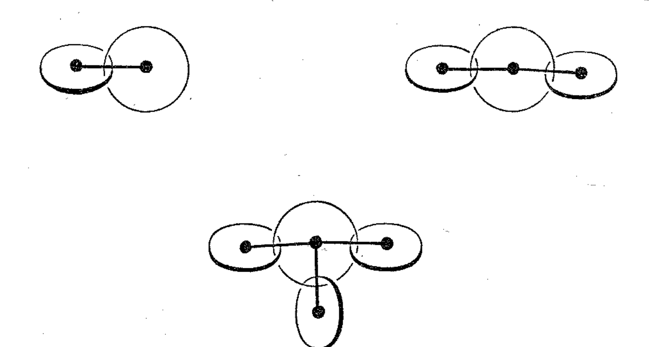


Fig. 3. — La représentation de quelques structures caténées par des graphes duals.

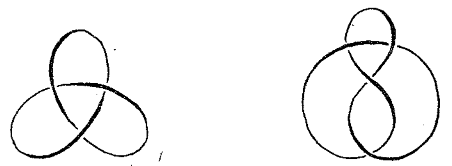


Fig. 4. — Deux exemples de molécules qui peuvent exister en forme d'un nœud.

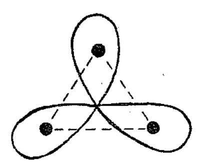


Fig. 5. — La représentation d'une molécule nouée par un graphe dual.

d'un graphe dual est bien connue dans la théorie des graphes ([11]). De cette manière on peut représenter toutes structures caténées qui contiennent plus d'un anneau. Nous illustrons les graphes duals pour quelques structures dans la figure 3.

Il est évident qu'il est plus commode de représenter les structures caténées par un graphe que par une projection plane. D'ailleurs les graphes duals peuvent être utilisés pour caractériser les structures. On peut utiliser ces graphes duals aussi pour déterminer un polynôme caractéristique dans les cas où les structures contiennent peu d'anneaux.

Par un procédé simple on peut construire la matrice topologique ([12]) pour le graphe dual en question et alors on développe cette matrice dans un polynôme. Plusieurs méthodes existent pour la construction directe de ce polynôme [([13]), ([14]), ([15])].

Dans quelques cas le polynôme caractéristique n'est pas vraiment caractéristique parce qu'il existe des graphes non isomorphiques qui ont les mêmes polynômes caractéristiques. Les conditions pour l'existence de tels graphes ont été étudiées par Mowshowitz ([16]). Ce problème apparaît seulement pour les structures qui contiennent plus de cinq anneaux. En pratique donc, on peut considérer des structures qui contiennent jusqu'à cinq anneaux, et alors le problème ne se présente pas.

La notion consistant à représenter des structures caténées par un graphe dual peut être étendue au cas des molécules qui existent en forme d'un nœud. Dans ce cas, il s'agit

d'un seul anneau enfilé de façon à former un nœud. Nous montrons en guise d'exemples dans la figure 4, deux cas typiques de ce type de molécule.

Le procédé décrit ci-dessus permet la construction d'un graphe dual pour chaque nœud. Mais afin qu'on puisse distinguer ces graphes de ceux pour les molécules caténées, on relie les sommets des graphes duals avec des arêtes brisées, comme l'indique la figure 5.

Nous conclurons donc que toutes les structures du type « caténane » ou « nœud » possèderont un graphe dual caractéristique, et aussi, dans quelques cas, un polynôme caractéristique de la forme

$$P(\lambda) = \sum_{i=0}^{n} (-1)^i a_i \lambda^{n-i},$$

où $P(\lambda)$ représente le polynôme et λ est un variable, a_i est un coefficient dans le polynôme, et n est le nombre des sommets dans le graphe dual.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) A. Lüttringhaus et coll., *Liebigs Ann. Chem.*, 613, 1958, p. 185.
(2) E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4433.
(3) H. L. Frisch et E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3789.
(4) J. Tauber, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Sect. A, 67, 1963, p. 591.
(5) G. Schill et A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p 567.
(6) G. Schill, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 2906.
(7) G. Schill, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 2021.
(8) G. Schill et C. Zürcher, *Angew. Chem.*, 81, 1969, p. 996.
(9) D. H. Rouvray, *Educ. Chem.*, 8, 1971, p. 134.
(10) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, New York, Academic Press, 1971.
(11) C. Berge, *Graphes et Hypergraphes*, Paris, Dunod et Cie, 1970.
(12) N. S. Ham, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1229.
(13) E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 170.
(14) I. Samuel, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1000.
(15) H. Hosoya, *Theoret. Chim. Acta*, 25, 1972, p. 215.
(16) A. Mowshowitz, *J. Comb. Theory*, 12 B, 1972, p. 177.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la corrélation électronique dans le formalisme des fonctions de groupe : méthode du champ autocorrelé.* Note (*) de MM. **Roland Lissillour** et **Claude-Roger Guérillot**, transmise par M. Fernand Gallais.

Nous proposons une fonction de paire antisymétrisée construite sur la base de fonctions monoélectroniques correlées, ponctuelles, et de fonctions non locales tenant compte des effets extérieurs à la paire. Cette fonction, introduite au moyen des matrices densités dans le formalisme des fonctions de groupe, permet l'étude de la corrélation dans les systèmes N-électroniques.

Une fonction d'onde N-électronique peut être approchée par une combinaison linéaire du type

$$(1) \quad \psi(1, 2, \ldots, N) = \sum_{a, b, \ldots} \mathcal{N}\,\tilde{A}\,\Phi_A^a(1, 2, \ldots, N_A)\,\Phi_B^b(N_A+1, N_A+2, \ldots, N_A+N_B)\ldots,$$

où chaque $\Phi_R^r(1, 2, i, \ldots, N_R)$ représente une fonction antisymétrisée relative à un groupe de N_R électrons dans un état r, un indice i représentant un groupe $\vec{\rho}_i$, S_i de coordonnées d'espace et de spin. Notons que la condition d'orthogonalité forte

$$(2) \quad \int \Phi_R^{r*}(1, 2, 3, \ldots, N_R)\,\Phi_S^s(1, 2', 3', \ldots, N_S)\,dx_1 = 0$$

souvent employée [1] dans une telle description, implique que toute intégration sur une variable i commune à deux groupes différents conduit à un résultat nul.

Il est connu que si les interactions entre les différents groupes d'électrons sont faibles, la fonction $\psi(1, 2, \ldots, N)$ peut être construite à l'aide de fonctions Φ_R^r indépendantes. De bons résultats pourront être obtenus pour autant que les Φ_R^r soient de bonnes descriptions et que les effets de corrélation soient convenablement traités à l'intérieur de chaque groupe. Si les interactions ne sont pas négligeables, on peut encore espérer en tenir compte à l'aide de potentiels moyens inter-groupes éventuellement autocohérents.

De la même façon que l'on obtient les éléments matriciels de l'hamiltonien sur la base de fonctions déterminants de Slater, Mac Weeny [2a] donne les expressions des matrices densités d'ordre 1 et 2 sur la base des fonctions de groupe. Si on se limite au cas simple d'une seule fonction ψ du type (1), on obtient

$$(3) \quad \rho_1(1; 1') = \sum_R \rho_1^R(1; 1'),$$

$$(4) \quad \rho_2(1, 2; 1', 2') = \sum_R \rho_2^R(1, 2; 1', 2') + (1-\mathbf{P}_{12}) \sum_{S \neq R} \rho^R(1; 1')\,\rho_1^S(2; 2') + \rho_1^R(2; 2')\,\rho_1^S(1; 1'),$$

où ρ_1^R, ρ_1^S, ρ_2^R désignent les matrices densités définies par Lowdin [3], Mac Weeny [[2b], [4], [5]], sur la base des fonctions de groupe antisymétrisées Φ_R et Φ_S appartenant à ψ. L'énergie en fonction des matrices densités ρ_1 et ρ_2 a pour expression

$$(5) \quad E = \int_{1 \equiv 1'} h_0(1)\,\rho_1(1; 1')\,dx_1 + \frac{1}{2}\iint g(1, 2)\,\rho_2(1, 2)\,dx_1\,dx_2,$$

l'opérateur hamiltonien N-électronique s'exprimant selon

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N}{}' g(i, j). \tag{6}$$

On sait que toute fonction antisymétrique rend compte, au travers du « trou de Fermi », d'une partie de la corrélation existant entre électrons de spins parallèles. Les effets principaux se manifesteront donc au niveau des paires d'électrons de spins opposés et ce d'autant plus intensément que les deux partenaires seront décrits par des orbitales spatiales identiques ou peu différentes. En effet, dans ce dernier cas, les probabilités de présence de chacun d'eux, dans un certain élément de volume donné, sont égales ou voisines, ce qui revient à combler le « trou de Coulomb ».

Il serait donc intéressant de construire la fonction ψ à l'aide de fonctions de paires $\Phi_R(1, 2)$ pour les orbitales doublement occupées et de fonctions $\varphi_S(1)$ pour les orbitales simplement occupées. Une étude récente ([6]) de la corrélation électronique au niveau de la probabilité conditionnelle monoparticulaire nous incite à proposer le développement de la fonction de paire sur une base de fonctions monoélectroniques correlées $\psi_{\vec{r}_j}(\vec{r}_i)$ déterminées point par point selon la position $\vec{r}_j$ de l'autre électron. Au contraire, si l'on désire tenir compte des effets extérieurs à une paire par l'emploi de potentiel moyen, il paraît nécessaire de décrire les électrons de la paire considérée par des fonctions non locales. Ainsi l'étude des problèmes de corrélation intra-paires semble imposer une fonction « ponctuelle » alors que les effets extérieurs à la paire (inter-paires ou électron célibataire-paire) traités à l'aide de potentiel moyen conduisent à une forme « intégrée » des fonctions. Il est, en fait, possible de tenir compte de ces deux conditions, apparemment inconciliables dans le cadre du principe d'antisymétrie et de l'application du principe variationnel.

L'opérateur monoélectronique relatif à un électron d'une paire (μ, ν) peut s'écrire :

$$F_{(\vec{r}_\mu)} = -\frac{1}{2}\nabla_\nu^2 + \frac{Z}{r_\nu} + \frac{1}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu|} + \sum_{i=1}^{N=2} \langle i(\omega) | \frac{1}{r_{\nu\omega}} | i(\omega) \rangle_\omega. \tag{7}$$

Cette expression tient compte explicitement de la position $\vec{r}_\mu$ de l'autre électron de la paire et du potentiel créé par les autres électrons — la somme sur i porte sur les spinorbitales décrivant les N-2 électrons extérieurs à la paire — l'indice extérieur ω indiquant que l'intégration sur la variable ω a été effectuée.

Cet opérateur admet comme fonctions propres des fonctions $|j_{\vec{r}_\mu}(\nu)\rangle$ telles que

$$F_{(\vec{r}_\mu)} |j_{\vec{r}_\mu}(\nu)\rangle = \varepsilon_{\vec{r}_\mu}(\nu) |j_{\vec{r}_\mu}(\nu)\rangle. \tag{8}$$

La forme antisymétrisée de la fonction de paire peut alors se développer (— dans un cas à couches complètes pour simplifier —) à partir de la fonction déterminant classique selon

$$\Phi(1, 2) = N \sum_{i=1}^{2} \sum_{\mu=1}^{2} (-1)^{i+\mu} | i(\mu) \rangle | j_{\vec{r}_\mu}(\nu \neq \mu) \rangle \tag{9}$$

telle que les fonctions locales $|j_{\vec{r}_\mu}(\nu)\rangle$, répondant à notre première condition, soient fonctions propres de l'opérateur $F_{(\vec{r}_\mu)}$ et que les fonctions $|i(\mu)\rangle$ liées aux précédentes

au travers du principe de variation, puissent rendre compte d'un potentiel moyen sur les électrons extérieurs à la paire.

L'introduction de paramètres variationnels dans l'expression de $| j_{\vec{r}_\mu} (\nu) \rangle$ permet l'optimisation de l'énergie ponctuelle $\varepsilon_{\vec{r}_\mu}$ qui donne le meilleur jeu de fonctions $| j_{\vec{r}_\mu} (\nu) \rangle$. Les matrices densités d'ordre 1 et 2 s'exprimant à l'aide de $\Phi (1, 2)$ l'énergie de paire s'obtient à partir de l'équation (5). La minimisation de cette énergie sur la base des fonctions $| i (\nu) \rangle$ conduit alors à la valeur optimale et à l'expression finale de la fonction de paire exprimée sous forme de produit antisymétrisée de fonctions monoélectroniques « ponctuelles corrélées » et de fonctions non locales indépendantes des coordonnées des autres électrons. Les matrices densités d'ordre 1 et 2 exprimées sur la base des différentes fonctions de groupe selon (3) et (4) conduisent alors à l'expression (5) de l'énergie électronique totale du système N-électronique.

Ainsi, au niveau de la fonction de paire, le procédé de minimisation employé tant au niveau des fonctions $| j_\mu (\nu) \rangle$ que des fonctions $| i \rangle$ corrèle implicitement les deux formes fonctionnelles. De plus, lorsqu'il s'agit de fonctions intervenant dans l'expression du potentiel moyen, la minimisation de l'énergie totale rend alors compte des effets de corrélation inter-paire ou électron célibataire-paire. En fait, dans un tel procédé, il est impossible de distinguer les deux effets de corrélation intra et inter-paires, l'énergie électronique totale est obtenue par autocohérence des paramètres variationnels des fonctions locales explicitement corrélées et de ceuxdes fonctions intégrées implicitement corrélées tant au niveau des paires individuelles que des effets extérieurs : ce qui nous conduit à proposer pour notre méthode le nom de « méthode du champ autocorrélé ».

Cette technique, principalement illustrée par l'expression (7) de l'opérateur monoélectronique, exige évidemment une résolution numérique des équations. Les premiers résultats obtenus dans l'étude des états fondamentaux et excités des systèmes bi et triélectroniques conduisent à une erreur absolue de l'ordre de 1 $^0/_{00}$ par rapport aux énergies expérimentales.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) R. G. Parr, F. O. Ellison et P. G. Lykos, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1106.
(2a) R. Mac Weeny et B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, New-York, 1969, p. 175.
(2b) *Ibid.*, p. 76.
(3) P. O. Lowdin, *Advan. Chem. Phys.*, 2, 1959, p. 207.
(4) R. Mac Weeny, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 223, 1954, p. 63.
(5) R. Mac Weeny et E. Steiner, *Advan. Quant. Chem.*, 2, 1965, p. 105.
(6) R. Lissillour et C. R. Guérillot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 747.

Laboratoire de Chimie théorique, Université de Rennes,
148, *avenue du Général-Leclerc,*
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitrophénylhydrazones α-carbonylées à longues chaînes aliphatiques, étude RMN et effet de* Eu $(fod)_3$. Note (*) de M. **Frédéric Venien**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude RMN des nitrophénylhydrazones α-carbonylées à longues chaînes aliphatiques (dérivés de l'octadione-2.3 et de la dodécadione-6.7) confirme les résultats antérieurs d'autres séries d'hydrazones α-carbonylées, en particulier en ce qui concerne la détermination de la constitution. L'utilisation du complexe Eu $(fod)_3$, dont le composé d'addition se forme par association avec le carbonyle, permet de montrer que les molécules non chélatées existent préférentiellement dans la conformation anti *s-trans*.

L'analyse RMN des nitrophénylhydrazones α-carbonylées que nous avons entreprise dans des travaux précédents [1] nous a permis de mettre en évidence :

— les effets apportés par un groupe hydrazono relativement à un groupe carbonyle sur des protons portés par des carbones situés en α ou β de ces groupes, permettant une détermination aisée de constitution [2];

— l'utilisation de δ_{NH} comme facile critère d'attribution de configuration;

— l'effet des solvants (benzène et DMSO) pour l'établissement de la conformation de ces molécules, dans quelques cas particuliers [3].

Nous avons voulu vérifier l'applicabilité de ces résultats sur des molécules à longues chaînes aliphatiques et tenter de résoudre le problème conformationnel par utilisation du complexe Eu $(fod)_3$.

Rappelons qu'étant donné la stéréochimie de la liaison C=N et le voisinage des groupes carbonyle et hydrazono, ces molécules peuvent se présenter sous quatre formes qui, suivant notre convention [4], sont les suivantes : syn *s-cis* (*a*) ou forme chélatée et (B) formes non chélatées, soit (*b*) syn *s-trans*, (*c*) anti *s-cis* et (*d*) anti *s-trans*.

Nous avons préparé les dinitro-2.4 phénylhydrazones de l'octadione-2.3 et de la dodécadione 6-7, choisies pour cette étude, de la façon suivante : l'octadione est obtenue par hydrolyse de l'oxime préparée par oximation au nitrite de *n*-butyle de l'octanone-2 (Rdt 40 à 50 %); la dodécadione est isolée après oxydation de l'hexanoïne obtenue par condensation acyloïne à partir de l'hexanoate d'éthyle (Rdt 50 %). Les données concernant ces intermédiaires sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

N°	Formule	F (°C) ou É (°C/mmHg)	ν (CO) (CCl_4)	δ ($COCH_2$) (CCl_4)	δ ($COCH_3$)	λ_{max} (ε_{max}) (hexane)
1.......	$C_5H_{11}CH_2COCH_3$	–	1720	2,34	2,03	282 (20)
2.......	$C_5H_{11}C(NOH)COCH_3$	53	1698	2,54	2,39	–
3.......	$C_5H_{11}COCOCH_3$	$83/_{27}$	1714	2,66	2,25	432 (15)
4.......	$C_5H_{11}CHOHCOC_5H_{11}$	$142/_{16}$	1708	2,42	–	–
5.......	$C_5H_{11}COCOC_5H_{11}$	{ $108/_8$; 28 }	1712	2,70	–	437 (13)

La condensation en milieu alcoolique de la dinitro-2.4 phénylhydrazine sur les diones fournit :

— pour 3, des traces de 10 et les deux monohydrazones (80 % de 6 et 20 % de 7) séparées par chromatographie sur colonne;

— pour 5, 30 % de 11 et 60 % de 8.

La même opération conduite en milieu acide (réactif de Johnson) fournit une forte proportion de bis-hydrazones. Les données relatives à ces produits sont fournies dans le tableau II.

TABLEAU II (*)

N°	Formule	([a])	([b])	([c])	([d])	([e])	([f])	([g])
6..........	(A)	88 ; 89 ([5])	1692	–	2,89	2,18	–	11,06
7..........	(B)	76	1693	2,63	–	–	2,45	11,25
8..........	(C)	23	1689	2,63	2,86	–	–	11,20
9..........	(D)	66	–	2,39	–	2,01	–	10,83
10..........	(E)	218 ; 221 ([5])	–	2,93	–	2,40	–	11,24 ; 11,39
11..........	(F)	185 et 208	–	2,93	–	–	–	11,38

(*) Le solvant RMN est CCl_4 pour 6, 7 et 8 et $CDCl_3$ pour 9, 10 et 11 pour raisons de solubilité.

(A) $C_5H_{11}COC(=N—)CH_3$; (D) $C_5H_{11}CH_2C(=N—)CH_3$;
(B) $C_5H_{11}C(=N—)COCH_3$; (E) $C_5H_{11}C(=N—)C(=N—)CH_3$;
(C) $C_5H_{11}C(=N—)COC_5H_{11}$; (F) $C_5H_{11}C(=N—)C(=N—)C_5H_{11}$.

([a]) F (°C); ([b]) ν (CO) (CCl_4); ([c]) δ [C (=N—) CH_2]; ([d]) δ ($COCH_2$); ([e]) δ [C (=N—) CH_3]; ([f]) δ ($COCH_3$); ([g]) δ (NH).

Les produits 6, 7 et 8 n'apparaissent que sous forme non chélatée B. Les constitutions de 6 et de 7 sont établies sans ambiguïté par comparaison avec 8; on vérifie ainsi que la substitution d'un carbonyle par un groupe hydrazono affecte peu les protons du carbone α (blindage de +0,03 à +0,07) mais provoque un déblindage notable des protons du carbone β (— 0,20 à — 0,30). Ces valeurs, homogènes pour les composés étudiés et analogues à celles observées dans d'autres séries ([1]), permettent de supposer que la conformation (*d*) est privilégiée puisque, dans cette conformation, les protons situés en β sont placés directement face à la paire libre de l'azote dont on connaît l'influence.

Les effets de Eu $(fod)_3$ ont été analysés sur les hydrazones à longues chaînes (solution dans CCl_4) et sur les dérivés du diacétyle, de la pentanedione et de la méthylphényldicétone (solution dans $CDCl_3$, la solubilité dans CCl_4 étant insuffisante).

Dans ces molécules de formule générale

R_2—CO—C(R_1)=N — NH—[cycle benzénique portant NO_2, A, NO_2, B, C]

les protons sont distingués par α, β, ... pour R_1 et α′, β′, ... pour R_2 à partir des groupes hydrazono et carbonyle respectivement. Les valeurs de Δδ observées pour $C_0/S_0 = 1$ (obtenues sans extrapolation avec $S_0 = 0,2$ à 0,3) sont rassemblées dans le tableau III.

Le tableau III conduit aux remarques suivantes :

— le composé d'addition se forme par association du complexe avec le carbonyle à l'exclusion de tout autre hétéroatome; aucun déplacement induit n'est d'ailleurs observé avec des molécules de forme (*a*) dans lesquelles le carbonyle est fortement chélaté avec le NH;

TABLEAU III

N°	12	13	14	15	6	7	8
R_1	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3	C_5H_{11}	C_5H_{11}
R_2	CH_3	C_2H_5	CH_3	φ	C_5H_{11}	CH_3	C_5H_{11}
α (CH_3)	4,55	2,55	–	3,49	5,10	–	–
α' (CH_3)	6,15	–	5,30	–	–	7,95	–
α (CH_2)	–	–	4,55	–	–	7,00	4,61
α' (CH_2)	–	3,55	–	–	7,20	–	5,40
β (CH_3)	–	–	2,15	–	–	–	–
β' (CH_3)	–	2,40	–	–	–	–	–
β (CH_2)	–	–	–	–	–	4,20	2,45
β' (CH_2)	–	–	–	–	5,25	–	3,70
γ (CH_2)	–	–	–	–	–	1,95	0,95
γ' (CH_2)	–	–	–	–	2,17	–	1,50
δ (CH_2)	–	–	–	–	–	0,65	0,25
δ' (CH_2)	–	–	–	–	0,67	–	0,40
ε (CH_3)	–	–	–	–	–	0,12	0
ε' (CH_3)	–	–	–	–	0,13	–	—0,15
A	0,72	0,50	0,50	0,47	1,05	1,10	0,85
B	0,70	0,50	0,50	0,61	0,92	1,15	0,90
C	1,80	1,25	1,25	1,52	2,26	2,30	1,75
NH	2,15	1,40	1,90	1,58	2,56	3,05	2,10
H_{ortho}	–	–	–	4,01	–	–	–
$H_{meta\text{-}para}$	–	–	–	0,67	–	–	–

— le spectre des molécules à longues chaînes aliphatiques apparaît au premier ordre et l'on discerne bien les chaînes R_1 et R_2 de 8. On peut donc utiliser les déplacements induits dans l'attribution de la constitution comme le montre la distinction entre 6 et 7 d'une part, et 13 et 14 d'autre part.

— enfin, il est possible d'aborder le problème conformationel à l'aide des effets provoqués sur les protons (A, B, C et NH) de la chaîne azotée. Les déplacements induits de A et de B étant proches, leur distance à l'atome d'europium (d'après les modèles de Dreiding) est voisine ce qui interdit la forme (*c*); les protons NH et C subissent des effets de même ordre de grandeur (bien que plus faible pour C) ce qui élimine la forme (*b*) dans laquelle le NH est beaucoup plus proche de Eu que C. Tous les dérivés analysés se comportent de façon analogue excepté 15 vraisemblablement à cause de la déformation qu'il présente autour de l'axe $C_1—C_2$ (4). On peut donc retenir que la conformation anti *s-trans* (*d*) est sans doute prédominante comme la géométrie de ces molécules le laissait d'ailleurs prévoir et comme les résultats de l'analyse de ν (CO) en infrarouge (4) et des effets solvants en RMN (3) le faisaient pressentir.

(*) Séance du 18 juin 1973.

(1) F. VENIEN, *Thèse*, Rennes, 1971.
(2) F. VENIEN, *Org. Magn. Res.*, 5, 1973, p. 113.
(3) F. VENIEN et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 214.
(4) F. VENIEN et C. MANDRIER, *Bull. Soc. Scient. Bret.*, 46, 1971, p. 161.
(5) L. A. JONES, C. K. HANCOCK et R. B. SELIGMAN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 228.

École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration absolue de l'acide β-hydroxy β-phényl-isocaproïque.* Note (*) de MM. **Emmanuel Dongala, Charles Mioskowski,** Mme **Arlette Solladié-Cavallo** et M. **Guy Solladié,** présentée par M. Henri Normant.

La configuration absolue de l'acide β-hydroxy β-phényl-isocaproïque a été établie par corrélation chimique avec l'acide α-hydroxy α-phényl-isovalérique obtenu par la synthèse glyoxylique de Prélog.

Dans le cadre de notre étude de synthèses asymétriques de β-hydroxyacides [1], on avait obtenu l'acide β-hydroxy β-phényl-isocaproïque (+) **7** dont la pureté énantiomérique de 48 % avait été déterminée par RMN en présence d'un complexe chiral à l'europium [2]. Nous rapportons à présent la détermination de la configuration absolue de ce β-hydroxyacide par corrélation chimique avec l'acide α-hydroxy α-phényl-isovalérique **1.**

On sait que la synthèse glyoxylique de Prélog [3] permet de préparer, par addition de réactifs de Grignard sur le phénylglyoxylate de menthyle, des α-hydroxyacides partiellement dédoublés et de configuration absolue connue. Ainsi, l'addition du bromure d'isopropylmagnésium sur le phénylglyoxylate de menthyle, addition qui n'avait encore jamais été réalisée, conduit à l'acide (—) **1 R** avec un rendement chimique de 18 % (rendement qui s'explique par l'encombrement de l'état de transition). L'acide (—) **1 R** a été purifié par chromatographie de l'ester méthylique correspondant (—) **2** afin d'éliminer l'acide mandélique formé au cours de la réaction.

La pureté énantiomérique de l'acide (—) **1 R** a été effectuée par RMN. En effet, en présence de quantités croissantes de tris (trifluorométhyl-hydroxyméthylène)-3 camphorato-d Europium III et en utilisant comme solvant $CDCl_3$, il est possible de dédoubler successivement les signaux du groupe isopropyle puis le singulet du méthyle de la fonction ester. Les méthyles de l'isopropyle, non équivalents, donnent deux doublets (rapport 1/1 et non-équivalence : $0,3.10^{-6}$), qui, sous l'effet du complexe d'europium chiral, se dédouble de façon comparable (c'est-à-dire que la non-équivalence entre énantiomères, $\Delta\delta_E$, obtenue en présence de complexe est la même pour les deux doublets).

Le dosage effectué sur ces signaux pour $\Delta\delta_E = 0,05.10^{-6}$, donne 10 % ± 3 % de pureté énantiomérique.

1- iPrMgBr
2- hydrolyse
OH
ø C iPr
COOH
+ (-) menthol.

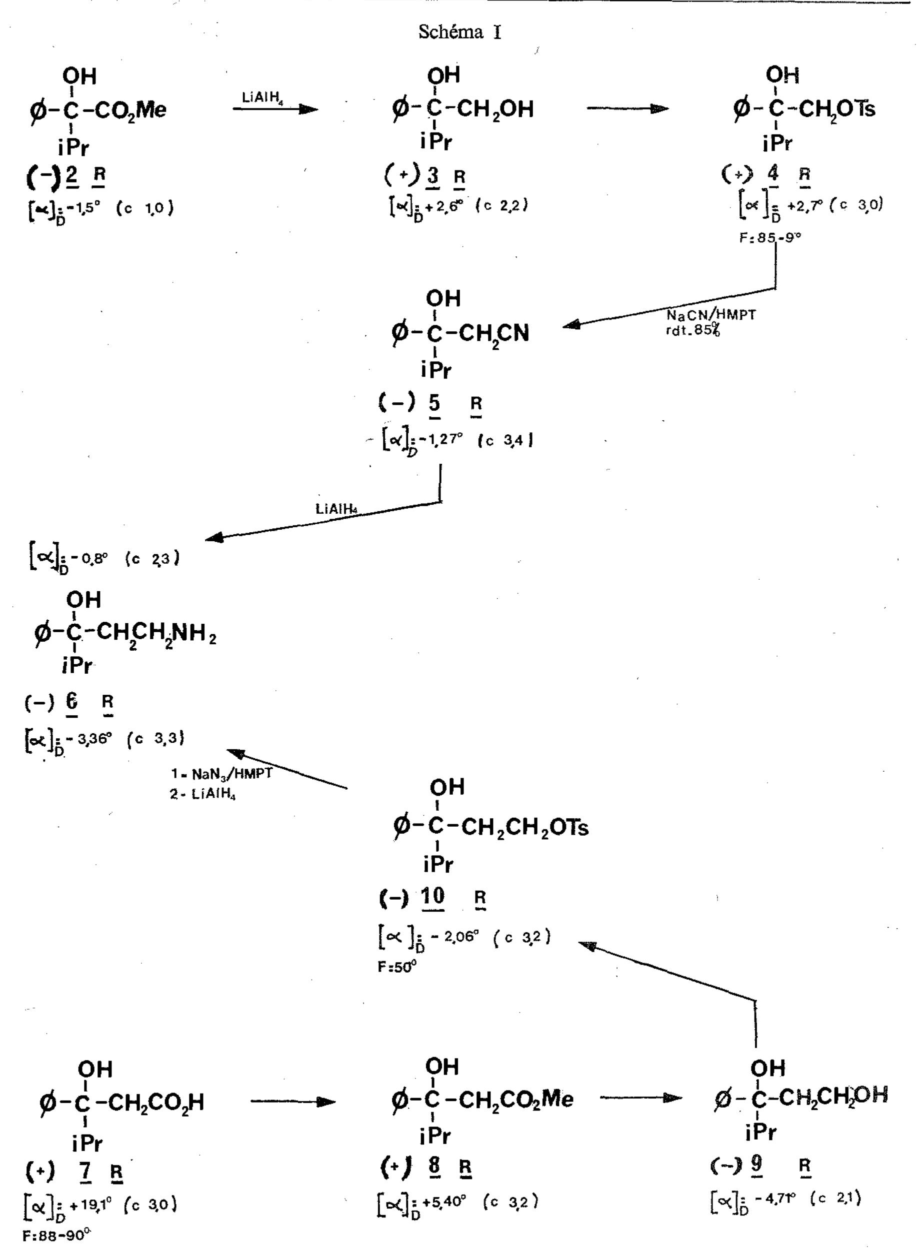
(-) **1** **R**

$[\alpha]_D = -2,1°$ c = 1,97 - MeOH

% Synth. asym. = 10 %

Il est à noter que la chiralité (—) **R** déduite de l'application de la règle de Prélog est en accord avec celle établie par Shingu, Hagishita et Nakagawa [4] par dichroïsme circulaire.

Schéma I



Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans EtOH 90 %.

Le schéma I décrit les différentes étapes de la corrélation.

L'α-hydroxyester (—) **2 R**, préparé par action du diazométhane sur l'acide (—) **1 R** est réduit par l'aluminohydrure de lithium en diol (+) **3 R** qui est ensuite transformé en monotosylate (+) **4 R**. Ce tosylate soumis à l'action du cyanure de sodium dans

le HMPT conduit avec un rendement de 84 % au nitrile (—) **5 R** qui est ensuite réduit par l'aluminohydrure de lithium en amine (—) **6 R**.

Par ailleurs, l'acide (+) **7**, préparé par une synthèse asymétrique de type aldol ([1]) [condensation de l'isopropyl-phényl-cétone avec l'acétate de (—)-menthyle en présence de bromure de diéthylaminomagnésium], conduit après estérification par le diazométhane, réduction par l'aluminohydrure de lithium et action du chlorure de tosyle dans la pyridine au tosylate (—) **10**. Le groupe tosyle est ensuite déplacé par le nucléophile N_3^- dans le HMPT; la réduction de l'azide ainsi obtenu par l'aluminohydrure de lithium conduit à l'amine (—) **6 R**.

Le même énantiomère de l'amine **6** étant obtenu à partir de l'α-hydroxyester (—) **2 R** et du β-hydroxyacide (+) **7** les deux acides ont donc même chiralité. L'acide β-hydroxy β-phényl-isocaproïque est donc (+) **7 R**.

Il faut signaler que les réactions chimiques utilisées dans cette corrélation avaient été mises au point lors de la détermination de la configuration absolue de l'acide β-hydroxy β-trifluorométhyl β-phénylpropionique ([5]).

La pureté de tous les échantillons préparés a été contrôlée par chromatographie sur couche mince et par spectrographie infrarouge et RMN.

(*) Séance du 25 juin 1973.

([1]) E. B. Dongala, D. L. Dull, C. Mioskowski et G. Solladié, *Tetrahedr. lett.* (à paraître).
([2]) E. B. Dongala, A. Solladié-Cavallo et G. Solladié, *Tetrahed. lett.*, 1972, p. 4233.
([3]) V. Prélog, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 308; *Bull. Soc. chim., Fr.* 1956, p. 987.
([4]) K. Shingu, S. Hagishita et M. Nakagawa, *Tetrahed. lett.*, 1967, p. 4371.
([5]) C. Mioskowski et G. Solladié, *Tetrahedron* (sous presse).

Laboratoire de Chimie organique
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
Université Louis Pasteur,
B. P. nº 296/R 8,
67008 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Butanolides α, α-disubstitués : obtention du bromo-2 méthyl-2 butanolide; nouvelle synthèse de l'hydroxy-2 méthyl-2 butanolide.* Note (*) de MM. **Christian Daremon, René Rambaud** et Mlle **Madeleine Verniette**, présentée par M. Ivan Peychès.

La condensation de la monochlorhydrine du glycol, ou de son acétate, au méthylmalonate d'éthyle sodé donne naissance au méthyl-2 carbéthoxy-2 butanolide. Celui-ci, hydrolysé par une solution chlorhydrique chaude, se décarboxyle en méthyl-2 butanolide, lequel soumis à l'action du brome, en présence de tribromure de phosphore, conduit au bromo-2 méthyl-2 butanolide. Cet olide bromé est aisément transformable en hydroxy-2 méthyl-2 butanolide.

A. MÉTHYL-2 CARBÉTHOXY-2 BUTANOLIDE. — L'action du chloro-2 éthanol sur le méthyl malonate d'éthyle sodé mène à un mélange formé d'environ 40 % de méthyl-2 carbéthoxy-2 butanolide, 5 % de méthyl-2 butanolide, à côté de 55 % du méthyl malonate de départ (1). Il est possible de porter à 55 % le taux d'olide-ester, dans ce mélange, en remplaçant le chloroéthanol par de l'acétoxy-2 chloro-1 éthane.

Le méthyl-2 carbéthoxy-2 butanolide est connu [(1), (2), (3)]. Nous en précisons les constantes :

$$E_{10}\ 130\text{-}131^{\circ};\quad d_4^{21}\ 1{,}129;\quad n_D^{21}\ 1{,}4428;$$

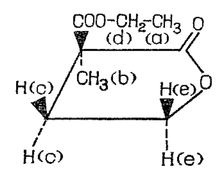
R. M. mesurée : 40,41 (calculée : 40,25).

Spectre infrarouge (pur entre lames) :

1773 cm^{-1}	ν(C=O) lactonique
1727 cm^{-1}	ν(C=O) ester

et en donnons le spectre, inédit, de RMN.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :



(*a*) triplet à $1{,}27.10^{-6}$ (3 H), J = 7,2 Hz;
(*b*) singulet à $1{,}48.10^{-6}$ (3 H);
(*c*) multiplet entre $1{,}9\text{-}2{,}9.10^{-6}$ (2 H);
(*d*) quadruplet à $4{,}22.10^{-6}$ (2 H), J = 7,2 Hz;
(*e*) multiplet entre $4{,}21\text{-}4{,}50.10^{-6}$ (2 H).

B. MÉTHYL-2 BUTANOLIDE. — Le méthyl-2 carbéthoxy-2 butanolide, isolé pur, s'hydrolyse aisément par ébullition prolongée au sein d'une solution chlorhydrique 3 N. Dans de telles conditions l'acide résultant se décarboxyle spontanément pour conduire

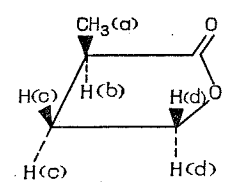
au méthyl-2 butanolide, composé fréquemment cité [(3) à (6)], dont nos constantes :

$$E_{13}\ 83^{\circ};\quad d_4^{23}\ 1{,}054;\quad n_D^{23}\ 1{,}4297;$$

R. M. mesurée : 24,53 (calculée : 24,74)

s'accordent avec les données de la littérature.

Son spectre, inédit, de RMN ($CDCl_3$) figure ci-après :



(*a*) doublet à $1{,}25.10^{-6}$ (3 H), J = 6 Hz;
(*b*) multiplet à $1{,}72\text{-}2{,}22.10^{-6}$ (1 H);
(*c*) multiplet à $2{,}10\text{-}3{,}00.10^{-6}$ (2 H);
(*d*) multiplet à $4{,}00\text{-}4{,}55.10^{-6}$ (2 H).

C. Bromo-2 méthyl-2 butanolide. — Le méthyl-2 butanolide pur, soumis à l'action du brome, dans des conditions opératoires semblables à celles qui permettent d'avoir accès aux bromo-2 et bromo-2 méthyl-4 butanolides [(7), (8)], mène au bromo-2 méthyl-2 butanolide, substance inédite.

10 g de méthyl-2 butanolide sont introduits dans un réacteur; on y ajoute 1 ml de tribromure de phosphore puis, goutte à goutte, 5 ml de brome. Durant toute l'addition, la température est maintenue vers 130°. Un chauffage final de 1 h à cette température, suivi d'un entraînement rapide, conduit, avec 70 % environ de rendement, au bromo-2 méthyl-2 butanolide pur.

$$E_{13}\ 112{,}5^{\circ};\quad d_4^{22}\ 1{,}581;\quad n_D^{22}\ 1{,}4920;$$

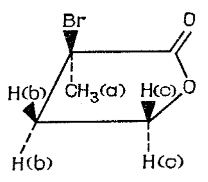
R. M. mesurée : 32,83 (calculée : 32,51).

Analyse : $C_5H_7BrO_2$: calculé %, C 33,55; H 3,94; Br 44,64; O 17,87; trouvé %, C 33,77; H 3,99; Br 44,33; O 17,91.

Spectre infrarouge (pur entre lames) :

$1780\ cm^{-1}$.................... ν(C=O) lactone

Spectre de RMN ($CDCl_3$) :



(*a*) singulet à $1{,}97.10^{-6}$ (3 H);
(*b*) multiplet à $2{,}2\text{-}2{,}8.10^{-6}$ (2 H);
(*c*) multiplet à $4{,}2\text{-}4{,}6.10^{-6}$ (2 H).

D. Hydroxy-2 méthyl-2 butanolide. — L'action d'une solution basique diluée sur le bromo-2 méthyl-2 butanolide conduit au sel de l'acide méthyl-2 dihydroxy-2.4

butyrique. Libéré par acidification, cet acide se cyclise, par chauffage prolongé, en hydroxy-2 méthyl-2 butanolide.

On traite 18,0 g (M/10) de bromo-2 méthyl-2 butanolide par une solution de 20 g de carbonate de potassium dissous dans 100 ml d'eau. Après ébullition de 1 h à reflux on acidifie par HBr dilué puis évapore l'eau sous vide. On reprend par de l'éthanol absolu et filtre le précipité de KBr formé. Après élimination de l'alcool, deux tours de fractionnement conduisent à l'olide-alcool. Rdt 50 % environ.

L'hydroxy-2 méthyl-2 butanolide a déjà été préparé par une tout autre voie, c'est un liquide incolore, stable à l'air et à la lumière [(9), (10)].

Les constantes de notre échantillon :

$$E_{16}\ 127\text{-}128^{\circ};\quad d_4^{25}\ 1{,}188;\quad n_D^{25}\ 1{,}4518;$$

R. M. mesurée : 26,35 (calculée : 26,27)

confirment celles données par la littérature.

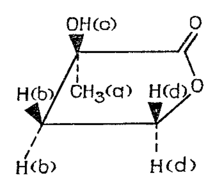
Nous en donnons pour la première fois :

1° le spectre infrarouge (pur entre lames) :

3 448 cm^{-1} .... ν(OH)

1 780 cm^{-1} .... ν(C=O) lactonique

2° le spectre de RMN ($CDCl_3$) :



(*a*) singulet à $1{,}47.10^{-6}$ (3 H);
(*b*) multiplet entre $1{,}98\text{-}2{,}70.10^{-6}$ (2 H);
(*c*) singulet à $4{,}21.10^{-6}$ (1 H);
(*d*) multiplet entre $4{,}02\text{-}4{,}63.10^{-6}$ (2 H).

(*) Séance du 18 juin 1973.

(1) T. Kaneko, K. Wakabayashi et coll., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1149.
(2) A. Michel et N. Weiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 999.
(3) G. S. Skinner et R. E. Herbener, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3031.
(4) J. Falbe et coll., *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 863 et 98, 1965, p. 886; *Brennst. Chem.*, 48, 1967, p. 46.
(5) J. J. Brommfield et S. L. Lee, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3919.
(6) G. H. Posner et G. L. Loomis, *J. Chem. Soc.*, 1972, p. 892.
(7) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 294.
(8) C. Daremon, R. Rambaud et M. Verniette, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 503.
(9) C. J. Cavallito et T. H. Haskell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2332.
(10) W. H. Houef et H. M. Sell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3183.

Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71 *boulevard Cote-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos d'hydrates-clathrates cubiques engendrés par des hétérocycles azotés : les systèmes binaires eau-propylène imine et eau-pyrrole.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide du système eau-propylène imine (PI) étudiés pour la première fois montrent qu'il existe un clathrate PI.7,66 H_2O, se décomposant (péritexie) à —28°C et participant avec l'imine anhydre à une eutexie (—67°C). Un examen parallèle du système eau-pyrrole prouve qu'aucune phase intermédiaire ne se manifeste entre les constituants.

L'étude des hydrates-clathrates nous a amenés à nous intéresser aux hétérocycles azotés [(1), (2), (3)] après avoir examiné systématiquement le comportement de certains éthers cycliques en solution aqueuse [(4), (5), (6)]. Les molécules que nous choisissons doivent avoir un diamètre de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å afin de favoriser éventuellement la construction d'un échafaudage cubique de molécules d'eau en occupant les lacunes d'un des édifices résultants (7). La pyrrolidine (P) dont le diamètre a été évalué à 5,3 Å conduit à clathrate cubique de type I que nous avons formulé 8 P.46 H_2O, soit P.5,75 H_2O (1); la pyrroline (P') plus encombrante (5,8 Å) engendre, elle aussi, le même type de structure (2) mais seules les cavités tétrakaïdécaédriques (T) sont occupées tandis que les deux dodécaèdres de la maille d'arête 12 Å restent vides; l'hydrate s'écrit donc 6 P'.46 H_2O ou P'.7,66 H_2O. L'isoxazole (6,1 Å) contribue à l'édification d'un clathrate de type II mais n'occupe que la moitié des sites hexakaïdécaédriques qu'offre la maille cubique de 17 Å de côté. Son hydrate a pour formule Is.34 H_2O (3). Le diamètre de la sphère d'encombrement de la propylène-imine (PI) peut être évalué à 5,8 Å; l'étude du système binaire qu'elle forme avec l'eau s'imposait donc (*fig.* 1). L'identification du clathrate de type I que nous y avons rencontré fait l'objet de la présente Note; nous la compléterons par la description rapide du système eau-pyrrole (*fig.* 2). Ce cycle de 6,2 Å de diamètre s'est, en effet, avéré trop volumineux pour engendrer un hydrate-clathrate.

Les diagrammes de phases ont été établis par exploitation des courbes d'analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges cristallisés (8). Ils sont représentés sur les figures 1 et 2. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées.

Les deux imines sont des produits « Fluka purum » (pureté supérieure à 99 %). La propylène-imine cristallise difficilement ainsi que ses solutions concentrées pour lesquelles un recuit de plusieurs jours à — 85°C est nécessaire. Par contre, la cristallisation du pyrrole pur (ou à forte concentration) est aisée, tandis que les hautes dilutions, relativement rebelles, réclament un recuit de quelques heures à — 25°C. Les points de fusion des espèces ne sont pas portés dans les tables de constantes, nous les avons déterminés : propylène-imine, — 58,0 ± 0,5°C; pyrrole, — 23,0 ± 0,5°C.

LE SYSTÈME EAU-PROPYLÈNE IMINE (*fig.* 1). — Il est caractérisé par la présence d'un hydrate à décomposition péritectique, mis en évidence par l'étude calorimétrique des deux invariants auxquels il participe.

Les invariants. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de composition inférieure à 29 % signalent la présence d'un palier à — 28°C dont l'étendue croît avec la composition. Entre 30 et 44 %, l'amplitude de cet accident diminue et s'annule tandis

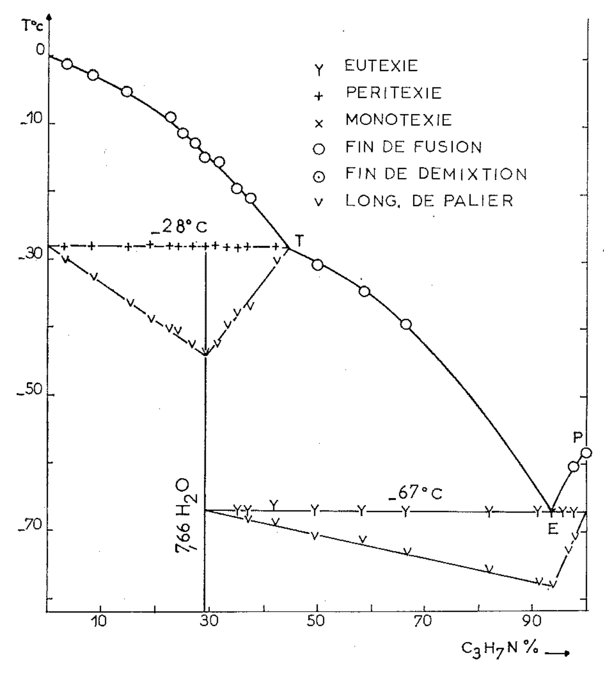


Fig. 1

qu'un nouvel invariant se manifeste à — 67°C. Au-delà de 45 % ce palier inférieur subsiste seul. L'étude calorimétrique des deux phénomènes permet de tracer les constructions triangulaires des effets thermiques. Ces graphiques de Tammann sont portés sous les horizontales d'invariance et donnent la composition et la nature des phases qui participent aux équilibres

à — 28°C péritexie :

$$\text{Glace} + \text{Liq. T}(44,5\ \%) \underset{}{\overset{\text{refroid.}}{\rightleftarrows}} \text{Hydrate}\ (29,2\ \%);$$

à — 67°C eutexie :

$$\text{Liq. E}(93,7\ \%) \overset{\text{refroid.}}{\rightleftarrows} \text{Hydrate}\ (29,2\ \%) + \text{PI anhydre.}$$

L'hydrate cristallise sans écart de composition et a pour formule PI. 7,66 H_2O.

Les branches de liquidus sont données par les accidents de fin de fusion relevés sur les courbes d'analyse thermique. La branche de glace OT est tracée avec précision; les tronçons, TE, relatif au clathrate et EP à l'imine anhydre, représentent les lieux des

solutions saturées en équilibre avec l'une ou l'autre phase. La structure de l'hydrate PI. 7,66 H_2O a été vérifiée en enregistrant son diffractogramme dans les conditions déjà indiquées pour la pyrrolidine et la pyrroline.

Les trois enregistrements sont identiques à ceux que nous ont fournis les clathrates de type I des éthers cycliques. Nous en déduisons que la phase PI. 7,66 H_2O correspond à la maille cubique de 12 Å de côté (groupe d'espace P *m* 3 *n*) construite à partir de 46 molécules d'eau, avec dans ce cas occupation des sites T seuls.

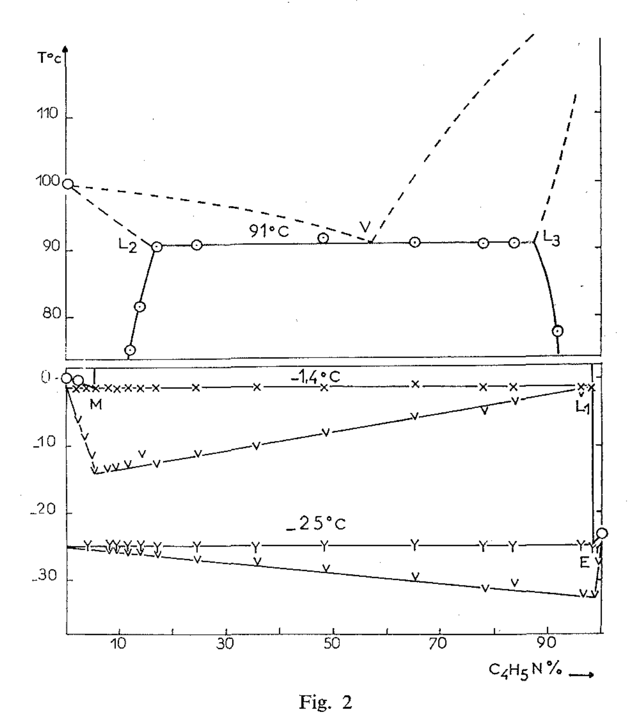


Fig. 2

Le système eau-pyrrole (*fig.* 2). — Le pyrrole et l'eau sont peu solubles l'un dans l'autre à la température ambiante. Le diagramme de phase de ce système montre qu'ils ne forment pas de combinaison intermédiaire.

Les invariants repérés à température croissante sont :

— une eutexie à — 25°C à laquelle participent les deux constituants purs et une solution très riche en pyrrole;

— une monotexie à — 1,4°C qui traduit la coexistence de deux liquides non miscibles et de la glace.

Les graphiques de Tammann indiqués sur la figure 2 donnent les compositions des phases présentes et nous permettent d'écrire les équilibres invariants :

à — 25°C :

$$\text{Liq. E}(98,7\,\%) \underset{}{\overset{\text{refroid.}}{\rightleftarrows}} \text{Glace}+\text{Py};$$

à — 1, 4°C :

$$\text{Liq. M}(5,4\,\%) \overset{\text{refroid.}}{\rightleftarrows} \text{Glace}+\text{Liq. }L_1\,(98,4).$$

Au-dessus de — 1,4°C se situe une zone de démixtion très étendue en composition dont les lignes monovariantes s'élèvent presque verticalement jusqu'à 91°C, température à laquelle se produit une hétéroazéotropie dont nous avons pu observer les limites L_2 et L_3 sans chercher à connaître la composition de la phase vapeur V;

à 91°C :

$$\text{Vap. V} \underset{}{\overset{\text{refroid.}}{\rightleftarrows}} \text{Liq. } L_2 (17\,\%) + \text{Liq.} L_3 (87\,\%).$$

Afin de rendre la figure plus lisible nous avons interrompu l'axe des températures entre 5 et 75°C.

Tandis que les deux dioxannes (6,6 Å) et l'oxyde de propylène (6,5 Å) engendrent un clathrate de type II, cette étude montre que le pyrrole cependant moins volumineux (6,2 Å) n'y parvient pas.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) L. Carbonnel, J. C. Rosso et C. Caranoni, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 619.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1389.
(3) J. Kaloustian, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136 et 713; 273, série C, 1971, p. 15 et 1397.
(5) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 553, 1108 et 1868.
(6) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 771.
(7) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 1967, p. 43.
(8) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

Laboratoire
de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
C. U. M. Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2.

THERMODYNAMIQUE. — *Étude des systèmes dissipatifs chimiques à deux et trois espèces intermédiaires.* Note (*) de M. **Patrick Hanusse**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On étudie la stabilité des états stationnaires par rapport à des fluctuations homogènes ou non homogènes dans des systèmes chimiques à deux et trois espèces intermédiaires. De nouveaux théorèmes sont établis concernant l'existence de structures dissipatives chimiques.

INTRODUCTION. — De nombreux travaux ont montré que dans certains systèmes chimiques ouverts évoluant loin de l'équilibre, des structures dissipatives temporelles ou spatiales peuvent apparaître [(1) à (4)]. Cependant, la plupart des schémas réactionnels proposés font intervenir des étapes trimoléculaires [(3); (4), p. 222] ou même sans référence à la molécularité [(4), p. 252]. Nous nous sommes alors demandé s'il était possible d'en démontrer la nécessité; ceci nous a amené à démontrer plusieurs théorèmes originaux.

SYSTÈMES HOMOGÈNES. — En utilisant la méthode des modes normaux, il est possible de prévoir le comportement d'un système au voisinage d'un état stationnaire (E. S.), ou plus précisément sa réponse à des perturbations homogènes (P. H.) (uniformes), quel que soit, en principe, le nombre d'espèces intermédiaires (E. I.). En pratique, la méthode devient très compliquée dès qu'il y en a plus de deux, et c'est pourquoi les différents auteurs ont cherché à ramener à deux le nombre d'espèces indépendantes.

Soit le système d'équations différentielles gouvernant l'évolution du système

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_j) \qquad (i = 1 \text{ à } n). \tag{1}$$

On peut alors démontrer le théorème suivant (6).

THÉORÈME I. — *Quel que soit le nombre d'espèces intermédiaires, et pour un schéma réactionnel quelconque ne faisant intervenir que des étapes mono et bimoléculaires, les termes diagonaux de la matrice*

$$\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j}\right)_{ES} \tag{2}$$

sont tous négatifs ou nuls.

Or, une condition nécessaire à l'existence d'un « nœud instable », ou d'un « foyer instable », dans un système à deux E. I., est que la trace de la matrice soit positive, ce qui est impossible en vertu du théorème précédent. On peut en déduire le théorème suivant :

THÉORÈME II. — *Un système chimique ouvert, évoluant suivant un schéma réactionnel ne faisant intervenir que deux E. I. dans des étapes mono et bimoléculaires, ne peut se diriger vers un cycle limite entourant un état stationnaire instable.*

On comprend désormais pourquoi une étape trimoléculaire était nécessaire pour obtenir un cycle limite avec deux espèces intermédiaires (4).

Il nous a alors semblé intéressant d'étudier les systèmes à trois E. I., ce qui ne semble pas avoir été fait. L'analyse de la stabilité du système suppose la connaissance du signe des parties réelles des valeurs propres de la matrice (2), qui sont les racines du polynôme :

(3) $$\omega^3 - T\omega^2 + \delta\omega - \Delta = 0,$$

avec : T, trace de la matrice (2); δ, somme des mineurs principaux de rang 2; Δ, déterminant.

Deux cas sont possibles :

— Les trois racines sont réelles; l'inégalité suivante est vérifiée :

(4) $$4T^3\Delta - \delta^2 T^2 + 27\Delta^2 - 18T\delta\Delta + 4\delta^3 < 0.$$

Les paramètres Δ, δ, $T\delta - \Delta$ déterminent le type de trajectoire (à trois dimensions) au voisinage de l'E. S. [6].

Δ	δ	$T\delta - \Delta$	Signes des racines	Type de la trajectoire
—	+	+	+ + —	Col. I
—	—	+		
+	+	—		
+	—	+	— — +	Col. II
+	—	—		
—	+	—	— — —	Nœud stable

— Il existe deux racines complexes.

Δ et $T\delta - \Delta$ sont les paramètres déterminants.

Δ	$T\delta - \Delta$	Type de la trajectoire
+	—	Nœud instable-foyer stable
—	+	» stable - » instable
—	—	» stable - » stable

Le nœud stable-foyer instable est le plus favorable à l'existence d'un cycle limite. Cependant, la méthode des modes normaux qui inclut la linéarisation des équations cinétiques, ne saurait prévoir celui-ci qui est un phénomène typiquement non linéaire.

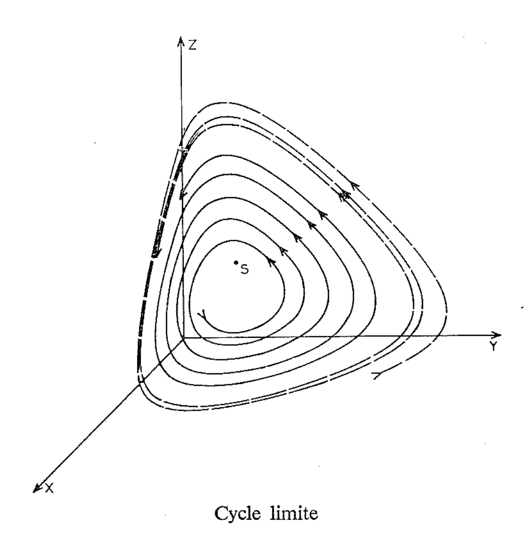
Il restait à trouver un exemple de cycle limite qui entre dans cette catégorie. C'est le cas du schéma réactionnel suivant :

(5) $$\left\{\begin{array}{l} A+X \overset{k_1}{\rightleftarrows} 2X, \\ X+Y \overset{k_2}{\rightleftarrows} 2Y, \\ Y+Z \overset{k_3}{\rightleftarrows} 2Z, \\ X+Z \overset{k_4}{\rightleftarrows} X+B; \end{array}\right.$$

$k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$; $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = 0{,}1$; $k_{-4} = 0{,}05$; $A = B = 1$.

La figure, obtenue par une méthode de simulation, montre deux trajectoires dans l'espace des espèces (X, Y, Z). Le cycle limite se trouve aux confins des deux trajectoires.

Systèmes inhomogènes. — Nous avons également étudié la réponse du système par rapport à des perturbations inhomogènes (P. I.) (non uniformes) dans l'espace, recherchant ainsi la possibilité d'instabilités briseuses de symétrie (I. B. S.) [(7), (8)]. Nous avons alors démontré le théorème suivant.



Cycle limite

Théorème III. — *Dans un système comportant un nombre quelconque d'E. I., quel que soit le schéma réactionnel envisagé, quelle que soit la loi cinétique adoptée, lorsque tous les coefficients de diffusion sont égaux, si l'E. S. est stable par rapport à une P. H., il est stable par rapport à toute P. I.*

Une I. B. S. est donc exclue dans ce cas (14).

Pour un système à deux espèces intermédiaires, et pour des coefficients de diffusion quelconques, nous pouvons exprimer les coefficients caractéristiques (tels T, Δ, etc.) en fonction de la longueur d'onde de la perturbation (6). On s'aperçoit alors que leur signe ne dépend pas de λ; donc, si l'état stationnaire est stable par rapport aux P. H., il est stable par rapport aux P. I. D'où le théorème.

Théorème IV. — *Dans un système contenant deux espèces intermédiaires, lorsqu'on ne fait intervenir que des étapes mono et bimoléculaires, aucune I. B. S. n'est possible.*

Dans la mesure où une I. B. S. est nécessaire à l'apparition d'une structure dissipative spatiale, cette dernière est exclue.

Nous avons fait l'étude de la réponse aux P. I., des systèmes à trois E. I. Elle montre qu'une I. B. S. n'est pas exclue; nous n'avons pu qu'établir la condition nécessaire suivante.

Théorème V. — *Pour qu'une I. B. S. puisse apparaître dans un système à trois E. I., les étapes étant mono et bimoléculaires, il faut que l'un au moins des mineurs principaux de rang 2 soit négatif.*

Cette condition est malheureusement loin d'être suffisante et nous n'avons pas encore pu trouver un exemple qui entre dans ce cadre, tant les conditions sont difficiles à remplir.

CONCLUSION. — L'étude de l'évolution des systèmes chimiques ouverts à deux et trois espèces intermédiaires par la méthode des modes normaux a permis de mettre en évidence l'importance de la loi cinétique. Une structure dissipative temporelle ou spatiale n'est possible qu'à partir de trois espèces intermédiaires, si l'on accepte que des étapes mono et bimoléculaires.

Nous avons donné un modèle de cycle limite qui semble le plus simple, quant à la forme de la loi cinétique. Ce même modèle donne lieu à l'apparition d'ondes chimiques lorsqu'on fait intervenir la diffusion (6), phénomène dont un exemple est déjà connu (10).

Il semble au total que la possibilité de structures dissipatives augmente avec le nombre d'espèces intermédiaires, ce qui en ferait un comportement spécifique des systèmes complexes. Ceci peut être rapproché des travaux de Gardner, Ashby et May [(11), (12)], selon lesquels, plus un système est complexe, plus grande est sa probabilité d'être instable [*voir* aussi (13)].

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) A. J. LOKTA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 1595.
(2) A. M. TÜRING, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, série B, 237, 1952, p. 37.
(3) R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.*, 49, n° 11, 1968, p. 4977.
(4) P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE, *Structure Stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971.
(5) P. HANUSSE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1247.
(6) *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Université de Bordeaux I, janvier 1973.
(7) I. PRIGOGINE et G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.*, 46, n° 9, 1967, p. 3542.
(8) I. PRIGOGINE et R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.*, 48, n° 4, 1968, p. 1695.
(9) B. EDELSTEIN, *Thèse*, Université Libre de Belgique, 1970.
(10) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN et G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.*, 56, n° 5, 1972, p. 1890.
(11) M. R. GARDNER et W. R. ASHBY, *Nature*, 228, 1970, p. 784.
(12) R. M. MAY, *Nature*, 238, 1972, p. 413.
(13) C. F. WALTER, *J. Theor. Biol.*, 27, n° 2, 1970, p. 259.
(14) Ce résultat avait déjà été remarqué dans un cas particulier (9).

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diagramme de transformation en refroidissement continu de l'alliage de titane à* 6 % Al, 6 % V *et* 2 % Sn (TA 6-V 6-E 2) *homogénéisé dans le domaine* β_0. Note (*) de MM. **Gérard Guéret**, **Jean-François Friès**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme de transformation en refroidissement continu de l'alliage TA 6-V 6-E 2 a été déterminé après homogénéisation préalable dans le domaine β_0. Lorsque l'on fait varier la vitesse de trempe dans de très larges limites, trois évolutions structurales peuvent éventuellement se produire conduisant selon les cas à deux types de martensites aciculaires ou à une martensite pseudo-massive des hautes températures.

Après homogénéisation en phase β_0 (cubique centrée, stable à haute température), l'alliage de titane à 6 % Al, 6 % V et 2 % Sn (dit TA 6-V 6-E 2) présente, selon la vitesse de refroidissement depuis β_0, des transformations de structure complexes. L'objet de cette Note est de préciser l'allure du diagramme T. R. C. correspondant et la nature des

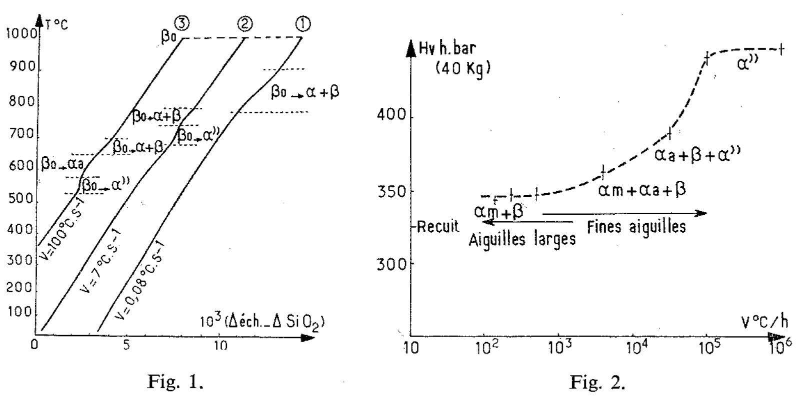


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes dilatométriques en refroidissement continu.

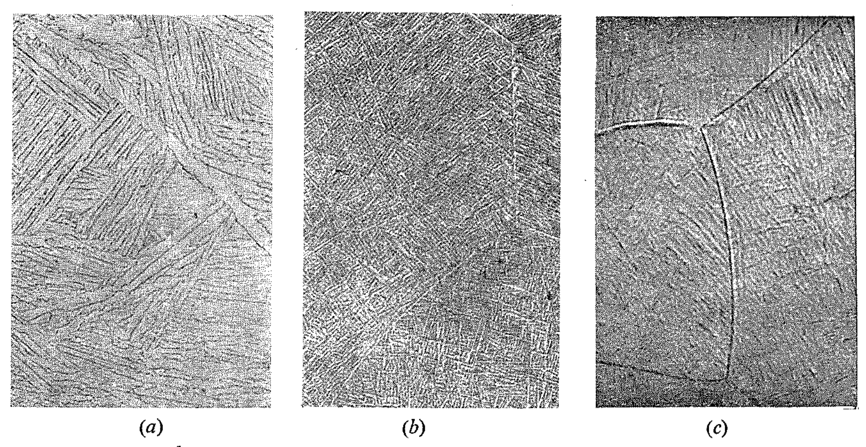
Fig. 2. — Influence de la vitesse de trempe sur la dureté.

phases formées aux différentes vitesses de refroidissement. Le tracé de ce diagramme T. R. C. est déduit des résultats obtenus par dilatométrie, analyse thermique simple de trempe, examens radiocristallographiques et micrographiques et mesure de dureté.

Les essais dilatométriques ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre de trempe, type « DITIRC ». Après mise en solution des divers éléments d'alliages à 1 025°C dans le domaine β_0 pendant 30 mn, les échantillons ont été refroidis à des vitesses croissantes. La figure 1 montre que, quelle que soit la vitesse de refroidissement, la première anomalie dilatométrique observée correspond toujours à une contraction : celle-ci débute à température d'autant plus basse que la vitesse de trempe est plus élevée. Pour des vitesses intermédiaires (de l'ordre de 7°C.s^{-1}), cette contraction est suivie d'une anomalie de sens opposé (courbe 2, *fig.* 1). Enfin, pour les plus grandes vitesses atteintes à l'aide d'un dilatomètre de trempe (de l'ordre de 100°C.s^{-1}) on observe d'abord deux contractions successives (la seconde étant moins accusée que la première), puis une expansion (courbe 3, *fig.* 1).

Pour analyser les phénomènes se développant lors de trempes encore plus rapides, nous avons eu recours à un appareil d'analyse thermique simple de trempe (ATST) [(1), (2)]. Ces essais nous ont permis de révéler l'existence de deux paliers de température respectivement situés à 650°C pour les vitesses de refroidissement de 100 à 300°C.s^{-1} et à 460°C pour les vitesses de 500 à 4 000°C.s^{-1}.

Des mesures de dureté Vickers, effectuées sous charge de 40 kg au terme de ces diverses trempes, indiquent une variation notable, la dureté atteignant une valeur maximale de 450 hbar dès que la vitesse de trempe atteint environ 300°C.s^{-1} (*fig.* 2).



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 3. — Évolution de la structure en fonction de la vitesse de refroidissement. (G×200.)
(*a*) V = 0,08°C.s^{-1}; (*b*) V = 100°C.s^{-1}; (*c*) V = 10^3°C.s^{-1}.

L'examen micrographique des alliages ayant subi ces divers types de refroidissement révèle les différentes microstructures suivantes :

— une phase α pseudo-« massive » α_m (*fig.* 3 *a*) obtenue pour les vitesses de refroidissement les plus faibles (0,08°C.s^{-1}). Sa formation est initiée par un mécanisme du type Burgers (3). Au fur et à mesure que se développent ces cristaux de α_m, il se produit une ségrégation de phase β enrichie en soluté;

— une phase α aciculaire (α_a) (*fig.* 3 *b*) obtenue pour des vitesses de refroidissement intermédiaires : elle se présente sous la forme d'aiguilles fines et longues, enchevêtrées à l'intérieur des anciens grains β_0;

— une phase α'' formée aux trempes les plus énergiques (*fig.* 3 *c*) dont la structure reste nettement aciculaire mais difficilement résoluble au microscope optique. Dans ce dernier cas, la quantité de phase β_0 retenue est faible, voire nulle, puisque non détectable par rayons X.

Ces trois phases α_m, α_a et α'' sont de structure hexagonale pseudo-compacte ($c/a < 1,633$).

L'ensemble de ces résultats a permis de tracer le diagramme T. R. C. de l'alliage après homogénéisation dans le domaine de stabilité de la phase β_0 (*fig.* 4). A partir des vitesses de refroidissement les plus grandes, quatre domaines successifs peuvent être définis :

a. Dans la zone I, seule intervient la transformation martensitique aciculaire $\beta_0 \rightarrow \alpha''$, dont les points M_s et M_f se situent respectivement à 460 et 310°C.

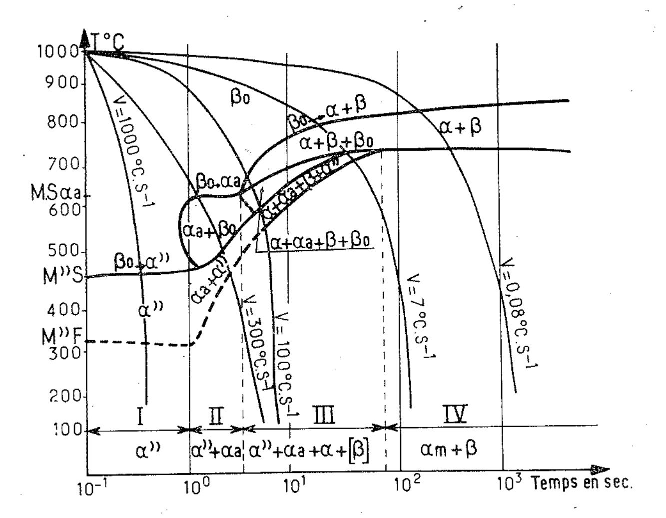


Fig. 4. — Diagramme de transformation en refroidissement continu (après maintien de 30 mn à 1025°C.)

b. Dans la zone II, il existe deux domaines de transformations martensitiques correspondant aux réactions suivantes :

$\beta_0 \rightarrow \alpha_a$ de point M_s situé à 650°C;

$\beta_0 \rightarrow \alpha''$ de point M_s croissant de 460 à 700°C quand la vitesse de trempe diminue.

c. Dans la zone III, on observe les trois transformations successives suivantes :

$$\beta_0 \rightarrow \alpha+\beta; \qquad \beta_0 \rightarrow \alpha_a; \qquad \beta_0 \rightarrow \alpha''.$$

d. Dans la zone IV, seule intervient la transformation

$$\beta_0 \rightarrow \alpha_m+\beta.$$

C'est une transformation du type martensite « massive » des hautes températures [4] qui fait intervenir simultanément des relations cristallographiques entre la phase mère et les cristaux de α formés, ainsi que des processus diffusionnels entraînant la redistribution des atomes de soluté (le vanadium en particulier) au sein des deux phases formées.

L'examen de ce diagramme T. R. C. suggère en outre quelques observations complémentaires :

— La température d'apparition de la phase α'' peut varier selon la vitesse de refroidissement : nous pensons que cette variation est en partie liée à l'existence des contraintes internes créées par la formation préalable de la phase α_a.

— Ainsi, dans le cas où seule intervient la transformation $\beta_0 \rightarrow \alpha''$, on observe un point M_s invariable à 460°C. Par contre, lorsque la phase α'' est issue de la phase β_0 non transformée au préalable en phase α_a, la température d'apparition de la martensite α'' s'accroît progressivement. De même, le point M_s de la transformation $\beta_0 \rightarrow \alpha_a$ s'élève lorsque l'évolution partielle $\beta_0 \rightarrow \alpha_m+\beta$ précède cette transformation martensitique. Une variation du point M_s liée à l'existence de contraintes internes a déjà été suggérée dans le cas des alliages Zr-Cu et Zr-Nb [2], ainsi que pour les aciers de type « Maraging » [5]

Nous pensons qu'il est important de faire la distinction entre les martensites α_a et α'' dont les microstructures, les duretés et surtout les points M_s sont significativement différents. Enfin, signalons pour mémoire que dans l'alliage de titane étudié, il est possible de former un troisième type de martensite que nous avons appelée α' ([6]), de structure quadratique et de dureté faible mais qui n'est obtenue que par trempe à partir du domaine biphasé $(\alpha+\beta)$.

(*) Séance du 18 juin 1973.

([1]) P. Van Effenterre et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1614.
([2]) P. Van Effenterre et G. Cizeron, *Mét. Corr. Ind.*, 533, 1970, p. 1.
([3]) W. G. Burgers, *Physica*, 1, 1934, p. 561.
([4]) E. R. Petty, *Martensite, Fundamentals and Technology*, Longman, Londres, 1970.
([5]) J. P. Thévenin, G. Cizeron et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Métal.*, LXVIII, n° 4, 1971, p. 215.
([6]) G. Guéret, B. Houssin, J. F. Friès et G. Cizeron, 3e *Journée du titane et de ses alliages*, École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, 17-18 mai 1973.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. n° 177,
Université Paris-Sud,
91400 *Orsay*
et
Laboratoire de Métallurgie,
I. N. S. T. N. de Saclay,
B. P. n° 6,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

MÉTALLURGIE. — *Étude de l'équilibre aluminium-oxygène dans le fer liquide à* 1600°C *à l'aide d'une pile à électrolyte solide* ThO_2-Y_2O_3. Note (*) de MM. **André Jacquemot, Christian Gatellier** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation d'une cellule électrochimique à électrolyte solide en thorine yttriée a permis de mesurer l'activité thermodynamique en oxygène dans des bains Fe-Al-O et de déterminer le produit de solubilité de l'alumine dans le fer liquide à 1600°C :

$$K = a_{Al}^2\, a_O^3 = 1{,}2.10^{-13}.$$

L'équilibre entre l'aluminium et l'oxygène dans le fer liquide, bien qu'il ait fait l'objet de nombreuses études, reste encore relativement mal connu. Les valeurs les plus récentes pour la constante d'équilibre, à 1600°C, de la réaction

$$Al_2O_3 = 2\,[Al\,\%]_{Fe} + 3\,[O\,\%]_{Fe}, \qquad K = \frac{a_{Al}^2\, a_O^3}{a_{Al_2O_3}},$$

l'état standard de référence choisi pour exprimer les activités en éléments dissous étant la solution infiniment diluée extrapolée jusqu'à une teneur de 1 % en poids de soluté, sont comprises entre 7.10^{-10} d'après Schenck, Steinmetz et Mehta (1) et $2{,}5.10^{-14}$ d'après Rohde, Choudhury et Wahlster (2). Compte tenu de la difficulté de mesurer avec précision les faibles teneurs en oxygène à l'équilibre à 1600°C, le produit de solubilité de l'alumine a souvent été déterminé par des méthodes indirectes ou par extrapolation de valeurs obtenues à plus haute température.

La mise en œuvre de piles à électrolyte solide en thorine yttriée a déjà été entreprise par Fruehan [(3), (4)]. Cette méthode paraissant appropriée pour la mesure directe de faibles activités en oxygène dans le fer liquide, l'équilibre Fe-Al-O a été étudié ici à l'aide de la chaîne électrochimique suivante :

$$\underset{P_1(O_2)}{Mo/Cr\text{-}Cr_2O_3}//ThO_2\,(10\,\%\,Y_2O_3)//\underset{P_2(O_2)}{Fe\text{-}Al\text{-}O/Fe}$$

L'électrolyte, qui se présente sous la forme d'un petit cylindre, est scellé à l'extrémité d'un tube en alumine. La pression partielle d'oxygène de référence $P_1(O_2)$ est fixée par un mélange Cr-Cr_2O_3 de façon à être très proche des potentiels d'oxygène à mesurer. L'activité en oxygène a_O et la pression partielle $P_2(O_2)$ en équilibre avec la solution Fe-Al-O sont liées par la relation

$$\ln P_2(O_2) = 2 \ln a_O + 2\,\frac{\Delta G^\circ_{diss}}{RT}$$

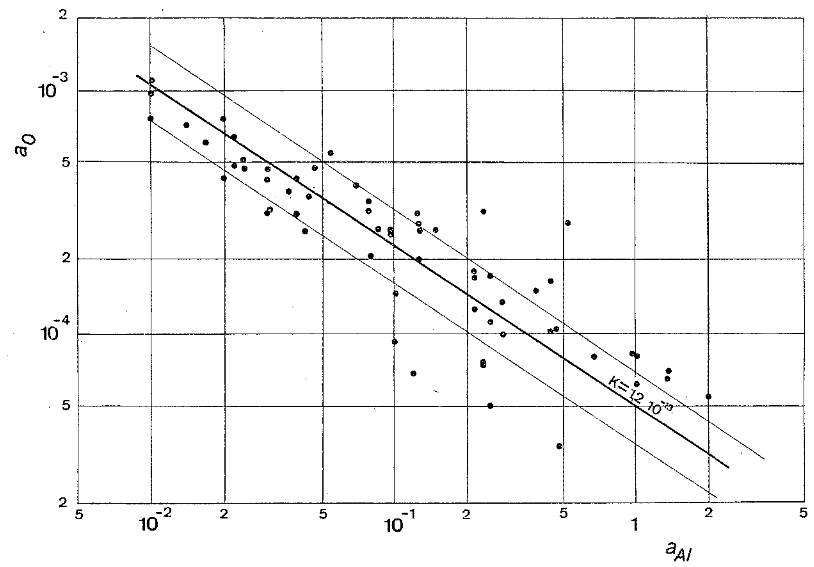
(ΔG°_{diss} étant l'enthalpie libre standard de dissolution de l'oxygène dans le fer).

La cellule ainsi construite est immergée dans un bain de fer électrolytique de 1 kg contenu dans un creuset d'alumine et maintenu à 1600°C, sous atmosphère d'argon, par chauffage inductif. Des additions d'aluminium sont effectuées dans des proportions allant jusqu'à 2 % en poids. La f. é. m. mesurée entre les électrodes de molybdène et de

fer est corrigée de l'effet thermoélectrique. L'activité de l'aluminium est calculée à partir de la concentration (déterminée par l'analyse chimique de prélèvements), à l'aide de la relation

$$\log a_{\mathrm{Al}} = \log [\%\,\mathrm{Al}]_{\mathrm{Fe}} + e_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{Al}} [\%\,\mathrm{Al}]_{\mathrm{Fe}}, \qquad \text{avec} \quad e_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{Al}} = 0{,}043 \quad (^5).$$

Sachant que le produit $a_{\mathrm{Al}}^2\, a_{\mathrm{O}}^3$ doit être constant à une température donnée, l'examen des résultats expérimentaux montre qu'ils ne peuvent être interprétés que si l'on admet l'existence d'une conductibilité électronique de la thorine yttriée aux très faibles teneurs



Équilibre Al-O dans le fer liquide à 1600°C.
État de référence : solution hypothétique à 1 % en poids.

en oxygène. Dans ce cas, la loi de variation de la f. é. m. en fonction du potentiel d'oxygène doit s'exprimer par la relation de Schmalzried ([6]) faisant intervenir la grandeur $P_{\ominus}$, caractéristique de l'électrolyte, qui représente la pression partielle d'oxygène pour laquelle la conductibilité électronique de type *n* devient égale à la conductibilité ionique. En tenant compte du fait que $P_2\,(O_2)$ est liée bijectivement à a_{O} et que $a_{\mathrm{Al}}^2\, a_{\mathrm{O}}^3 = \mathrm{K}$, cette relation peut se mettre sous la forme linéarisée :

$$a_{\mathrm{Al}}^{-1/3} = \mathrm{A} \exp\left(\frac{\mathrm{EF}}{\mathrm{RT}}\right) + \mathrm{B},$$

A et B étant des fonctions des deux inconnues $P_{\ominus}$ et K.

Un traitement des couples de valeurs (a_{Al}, E) par la méthode des moindres carrés permet de déterminer simultanément les coefficients A et B qui conduisent aux valeurs suivantes à 1600°C :

$$P_{\ominus} = 1{,}25.10^{-15} \text{ atm},$$

$$\mathrm{K} = a_{\mathrm{Al}}^2\, a_{\mathrm{O}}^3 = 1{,}2.10^{-13}.$$

A la présente valeur de $P_\ominus$ il correspond une pression partielle d'oxygène limite, pour une conductibilité à 99 % ionique de la thorine yttriée, égale à $10^8 P_\ominus$, soit $1,25.10^{-7}$ atm. Ce résultat est en assez bon accord avec celui de Fischer et Janke (3.10^{-9} atm) ([7]) et avec l'extrapolation à 1600°C ($\simeq 10^{-8}$ atm) des valeurs préconisées, à plus basse température, à l'issue d'une compilation par Patterson ([8]); cependant Fruehan ([3]) a effectué des mesures sans constater de conduction électronique significative jusqu'à des pressions d'oxygène aussi faibles que 10^{-16} atm.

Les valeurs de $\log a_O$ (calculées à partir des forces électromotrices E en tenant compte de la conductibilité électronique exprimée par la grandeur $P_\ominus$) sont représentées en fonction de $\log a_{Al}$ sur la figure. Les points se répartissent, à la dispersion expérimentale près, autour d'une droite de pente $-2/3$ correspondant à $K = a_{Al}^2 a_O^3 = 1,2.10^{-13}$ avec une incertitude $\Delta \log K = 0,45$. Cette valeur de K, en assez bon accord avec celle de Fruehan : $K = 5,6.10^{-14}$ ([4]), confirme un résultat obtenu antérieurement par Repetylo, Olette et Kozakevitch : $K = 5.10^{-13}$ ([9]), mais est plus précise que les déterminations par les méthodes classiques d'analyse chimique.

Le présent résultat est également compatible avec les données thermochimiques relatives à la formation d'Al_2O_3 à partir des éléments purs et à la dissolution d'oxygène dans le fer ([5]), compte tenu de l'incertitude avec laquelle est connu le coefficient d'activité de l'aluminium dans les solutions Fe-Al. Le calcul, en utilisant la valeur $\gamma_{Al}^{\infty} = 0,024$ ([10]) conduit en effet à $K = 0,74.10^{-13}$.

(*) Séance du 18 juin 1973.

([1]) H. Schenck, E. Steinmetz et K. K. Mehta, *Archiv. Eisenhüttenw.*, 41, n° 2, 1970, p. 131-138.

([2]) L. E. Rhode, A. Choudhury et M. Wahlster, *Archiv. Eisenhüttenw.*, 42, n° 3, 1971, p. 165-174.

([3]) R. J. Fruehan, *Met. Trans.*, 1, n° 4, 1970, p. 865-870.

([4]) R. J. Fruehan, *Met. Trans.*, 1, n° 12, 1970, p. 3403-3410.

([5]) J. F. Elliott, M. Gleiser et J. Ramakrishna, *Thermochemistry for steelmaking*, II, Addison Wesley, Reading, U. S. A., 1963.

([6]) H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, 38, 1963, p. 87-102.

([7]) W. A. Fischer et D. Janke, *Z. Phys. Chem.*, 69, 1970, p. 11-28.

([8]) J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.*, 118, n° 7, 1971, p. 1033-1039.

([9]) O. Repetylo, M. Olette et P. Kozakevitch, *J. Metals*, 19, n° 5, 1967, p. 45-49.

([10]) G. R. Belton et R. J. Fruehan, *Trans. A. I. M. E.*, 245, n° 1, 1969, p. 113-117.

Institut de Recherches
de la Sidérurgie française,
Station d'Essais,
57210 *Maizières-les-Metz.*

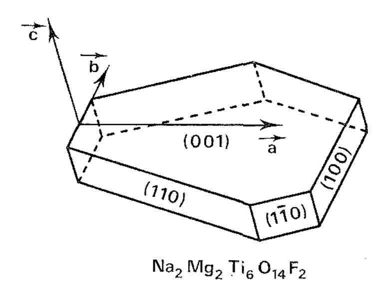
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux variétés cristallines des composés* $Na_2M^{II}_2Ti_6O_{14}F_2$.

Note (*) de Mme **Catherine Gicquel-Mayer** et MM. **Michel Mayer, Guy Perez** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés de formule générale $Na_2M^{II}_2Ti_6O_{14}F_2$ (M = Mg, Co, Ni, Zn et Cu) cristallisent sous deux formes allotropiques énantiotropes. Les variétés basses températures, de maille orthorhombique ($a \simeq 9{,}2$ Å, $b \simeq 11{,}2$ Å et $c \simeq 2{,}95$ Å) se rattachent à la hollandite. Les formes hautes températures, de symétrie monoclinique, sont isotypes du bronze $Na_xTi_4O_8$ avec les paramètres $a = 12{,}146$ Å, $b = 3{,}862$ Å, $c = 6{,}451$ Å et $\beta = 106{,}85°$ et le groupe d'espace C $2/m$.

Les composés de formule $A_2B_8O_{16}$ peuvent présenter plusieurs arrangements structuraux, en particulier :

1. Une série décrite par Bayer et Hoffmann (1) de formule $Na_x(M_yTi_{8-y})O_{16}$ avec $x \leqq 2$. Pour $x = y$, M^{III} = Al, Ti, Cr, Fe, Ga et pour $x = 2y$, M^{II} = Mg, Co, Ni, Zn, Ti.



$Na_2Mg_2Ti_6O_{14}F_2$

De symétrie monoclinique, ces phases sont isotypes du bronze $Na_xTi_4O_8$ (x voisin de 0,8) décrit par Andersson et Wadsley (2). La freudenbergite [(3), (4) et (5)] et le composé $Na_2Sc_2Ti_6O_{16}$ (6) se rapportent aussi à ce type structural.

2. Une série de composés de formule $A_2(M_yTi_{8-y})O_{16}$ avec A = K et Rb. Pour $y = 1$ M^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn et pour $y = 2$, M^{III} = Al, Ti, Fe, Cr, Ga (7).

A cette dernière, se rattachent les composés non stœchiométriques $K_x(Al_xTi_{8-x})O_{16}$ avec $1{,}45 \leqq x \leqq 2{,}28$. Ces cristaux de symétrie quadratique sont isotypes des bronzes K_xTiO_2 [(8), (9) et (10)] et Rb_xTiO_2 (8). La pridérite (11), la hollandite (12), les composés $Tl_2MgTi_7O_{16}$ (13) et $Ba_x(Mg_xTi_{8-x})O_{16}$ avec $0{,}67 \leqq x \leqq 1{,}14$ (14), la variété α de MnO_2 (15) et les bronzes Cs_xTiO_2 [(8) et (10)] et $Na_{0,2}MnO_2$ (16) sont également isotypes de cette série.

Dans cette étude, la substitution du titane (IV) par un métal bivalent a été rendue possible par remplacement partiel de l'oxygène par le fluor :

$$Ti^{4+} + 2\,O^{2-} \rightleftarrows M^{2+} + 2\,F^-.$$

Pour la série des composés de formule $Na_2 (M_2Ti_6) (O_{14}F_2)$, avec M^{II} = Mg, Co, Ni, Zn, Cu, deux variétés allotropiques apparaissent :

β mono. (haute température) → α orthorh. (basse température).

Les cristaux monocliniques (β) sont obtenus par refroidissement rapide d'un mélange ternaire NaF-MO-TiO_2 porté aux environs de 1250°C; un léger excès de fluorure facilite la formation de monocristaux qui se présentent sous la forme de plaquette tronquée. La figure reproduit un monocristal de formule $Na_2Mg_2Ti_6O_{14}F_2$; l'étude sur un goniomètre de Weissenberg fournit les conditions d'existence des réflexions :

$$h k l : \quad h+k=2n,$$

ce qui conduit aux groupes d'espace possibles : C 2/*m*, C 2 ou C *m*.

Les paramètres affinés obtenus à partir du diagramme de poudre pour les différents métaux divalents sont rassemblés dans le tableau suivant :

Métal (II)......	Mg	Cu	Ni	Co	Zn
a (Å)...............	12,171	12,170	12,068	12,070	12,118
b (Å)...............	3,799	3,779	3,782	3,780	3,793
c (Å)...............	6,441	6,440	6,407	6,410	6,438
β.................	106,90	106,90	106,92	106,90	106,67

Les cristaux orthorhombiques (α) sont préparés difficilement après un recuit vers 1050°C. Des monocristaux aciculaires (selon l'axe *c*) ont pu être isolés après refroidissement lent d'un liquide de composition voisine de : 2 NaF, MgO, 3 TiO_2. Les conditions d'existence de réflexions sont :

$$h k l : \text{ sans condition,} \qquad h\,0\,l : \quad h=2n,$$

$$0 k l : \quad k+l=2n, \qquad h k 0 : \text{ sans condition.}$$

Les groupes d'espace possibles sont P *n a* 2_1 et P *n a m*.

Les paramètres observés sont :

Métal (II)...........	Mg	Ni	Co
a (Å).........................	9,210	9,165	9,170
b (Å).........................	11,285	11,085	11,090
c (Å).........................	2,962	2 ,925	2,930

Pour les métaux Cu et Zn, cette forme orthorhombique n'a pu être mise en évidence. Il apparaît par contre de nouvelles phases cristallines; en particulier dans le cas du zinc, un monocristal a été isolé avec les paramètres suivants : *a* = 9,21 Å, *b* = 25,90 Å et *c* = 2,94 Å. Le groupe d'espace possible est P *b a* 2 ou P *b a m*; par ce dernier, la phase serait isotype des composés $Na_{0,44}MnO_2$ et $Na_4Mn_4Ti_5O_{18}$ décrits par Parant et coll. ([16]). Par analogie, la formule de cette espèce deviendrait $Na_4Zn_4Ti_5O_{14}F_4$, cette composition pouvant être atteinte en présence d'un léger excès de fluorure de sodium.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) G. BAYER et W. HOFFMANN, *Z. Kristallogr.*, 121, 1965, p. 9.
(2) S. ANDERSSON et A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 201.
(3) G. FRENZEL, *Neues Jahrb. Min. Mh.*, 1961, p. 12.
(4) D. MC KIE, *Z. Kristallogr.*, 119, 1963, p. 157.
(5) A. D. WADSLEY, *Z. Kristallogr.*, 120, 1964, p. 396.
(6) A. F. REID et M. J. SIENKO, *Inorg. Chem.*, 6, (2), 1967, p. 321.
(7) G. BAYER et W. HOFFMANN, *Z. Kristallogr.*, 51, 1966, p. 511.
(8) M. LUNDBERG et S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 817.
(9) A. D. WADSLEY et S. ANDERSSON, *Nature*, 192, 1961, p. 551.
(10) A. F. REID et J. A. WATTS, *J. Solids State Chem.*, 1, 1970, p. 310.
(11) K. NORRISH, *Mineral Mag.*, 29, 1951, p. 496.
(12) A. BYSTRÖM et A. M. BYSTRÖM, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 146.
(13) A. VERBAERE et M. TOURNOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 896.
(14) J. S. DRYDEN et A. D. WADSLEY, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1574.
(15) W. F. COLE, A. D. WADSLEY et A. WALKLEY, *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 1947, p. 133.
(16) J. P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 1.

Laboratoire
de Chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences et Techniques
Université de Rouen,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Effets électriques renforçateurs consécutifs aux compressions et détentes d'une couche interfaciale adsorbée entre certaines solutions ioniques hors d'équilibre.* Note (*) de M. **Jean Guastalla** et M[lle] **Claire Bertrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Des compressions ou des détentes brutales de la couche adsorbée entre une solution aqueuse de KCl et une solution dans le nitrobenzène de picrate d'ammonium quaternaire à longue chaîne provoquent des variations de la d. d. p. de polarisation interfaciale : on observe un brusque transitoire, suivi d'un effet post-transitoire plus lent, lequel dans des conditions données de contrainte appliquée au système peut apparaître comme renforçateur direct ou inverse du transitoire. Tentative d'interprétation.

On a montré précédemment ([1]) que le système constitué par la superposition d'une solution aqueuse de KCl à une solution dans le nitrobenzène de picrate d'ammonium quaternaire à longue chaîne $R^+ Pi^-$, balayé par une d. d. p. entre phases V_{appl} variant en « signaux triangulaires » très lents, traversait des domaines de conductance différentielle apparente négative (portions en « N » sur l'enregistrement en fonction du temps de l'intensité du courant qui traverse le système); cette particularité peut être liée quantitativement au fait que, dans ces domaines, la d. d. p. de polarisation interfaciale V_{pol} varie plus vite que V_{appl} (fait qui restait inexpliqué). On a vu par ailleurs, en opérant par points, qu'il existait pour un système donné un étroit domaine de la d. d. p. appliquée pour lequel une faible variation de V_{appl} provoque la variation maximale de V_{pol} (« zone de sensibilité ») ([2]); lors d'un balayage très lent, c'est au passage de la zone de sensibilité qu'apparaissent les phases accélérées de changement de polarisation et les « N » en intensité.

Dans le présent travail, on étudie les variations de la d. d. p. de polarisation interfaciale V_{pol} consécutives à des perturbations de densité (compressions ou détentes) de la couche adsorbée à l'interface, le système étant soumis à une contrainte électrique variable. Le système étudié ici (phase aqueuse, KCl 10^{-2} M; phase nitrobenzène, picrate de dodécyltriméthyl-ammonium $R^+ Pi^-$, 3.10^{-3} M) est placé dans une cellule à deux compartiments cylindriques réunis par une courte tubulure permettant la continuité de l'interface (*fig.* 1). La contrainte électrique est appliquée entre électrodes appropriées dans l'un des compartiments, où est placée également une paire d'électrodes-sondes permettant de repérer V_{pol} (les électrodes d'application de la contrainte sont analogues à celles qu'on a décrites dans une Note antérieure) ([2]). Les compressions et détentes de la couche interfaciale sont provoquées, dans l'autre compartiment, par la descente ou la montée brutale d'une lame verticale engagée à travers l'interface, lame dont la matière (« rilsan » dépoli) est préférentiellement mouillable par la phase organique d'une façon totale.

Les effets de ces perturbations de densité de la couche interfaciale sur la d. d. p. de polarisation V_{pol} repérée entre sondes se décomposent en deux temps : *a.* transitoire très rapide, à l'instant de la perturbation; *b.* effet post-transitoire.

a. Transitoire. — Pour une valeur de la contrainte positive et suffisamment élevée (signe + à la phase organique), le transitoire est *positif* à la plongée de la lame, négatif à l'émersion, c'est-à-dire qu'il se manifeste à chaque compression de la couche adsorbée par une augmentation brutale du potentiel interne de la phase organique par rapport à celui de la phase aqueuse prise comme référence. Le transitoire est *négatif* à la plongée (positif à l'émersion) pour des contraintes faibles ou négatives. La valeur de V_{appl} pour laquelle le transitoire s'inverse, difficile à déterminer avec précision, est nettement inférieure à la d. d. p. « de sensibilité » du système ($\simeq +320$ mV avec le type d'électrodes employé).

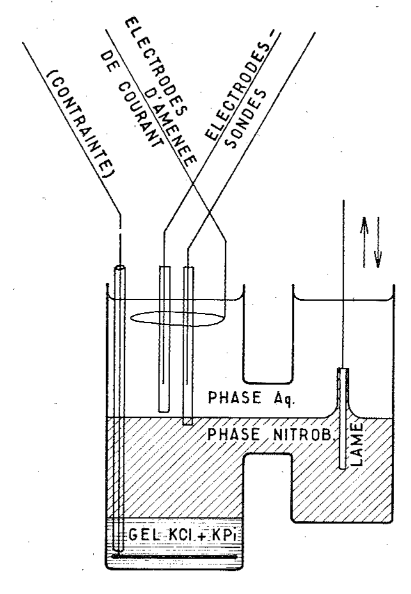


Fig. 1

b. Effets post-transitoires. — Comme la couche interfaciale est une couche d'adsorption, on aurait pu s'attendre, lorsque le système est soumis à une contrainte constante ou très lentement variable, à ce que V_{pol} reprenne plus ou moins vite, après chaque transitoire, une valeur peu différente de celle qui précédait le transitoire. Or, dans certaines conditions expérimentales, le phénomène observé n'a pas l'aspect attendu : après le transitoire brutal, V_{pol} évolue plus lentement, soit dans le même sens que le transitoire et en le prolongeant (effet *renforçateur direct*, *fig.* 2 A), soit parfois dans d'autres cas en sens inverse du transitoire et en dépassant vers l'arrière la valeur précédant le transitoire (effet *renforçateur inverse*, *fig.* 2 B). La forme de ces effets dépend de l'histoire antérieure du système. On peut observer l'effet renforçateur direct en arrêtant le balayage au passage d'un « N » de la courbe des intensités, après avoir balayé lentement le système en commençant le balayage vers les valeurs positives de V_{appl}; on a pu observer l'effet renforçateur inverse, au passage d'un « N » en intensité, après un balayage commencé vers les valeurs négatives de V_{appl}. Il est possible aussi d'obtenir ces effets comme suit. On soumet préalablement le système à quelques balayages rapides, on le maintient ensuite pendant quelques minutes sous contrainte constante positive (+800 mV), puis on le ramène

à sa « zone de sensibilité »; on observe alors l'effet renforçateur direct. On a pu observer l'effet renforçateur inverse en revenant à la zone de sensibilité après avoir soumis assez longuement le système à une contrainte négative (nous ne sommes pas encore parvenus à reproduire l'effet renforçateur inverse à coup sûr).

Les effets renforçateurs directs et inverses apparaissent également sur l'enregistrement des intensités, qui reflète fidèlement, en sens inverse, les variations de V_{pol} [*cf.* (2)]. On a pu également mettre en évidence les conséquences de l'effet renforçateur sur l'enregistrement en fonction du temps de la tension interfaciale entre les phases du système.

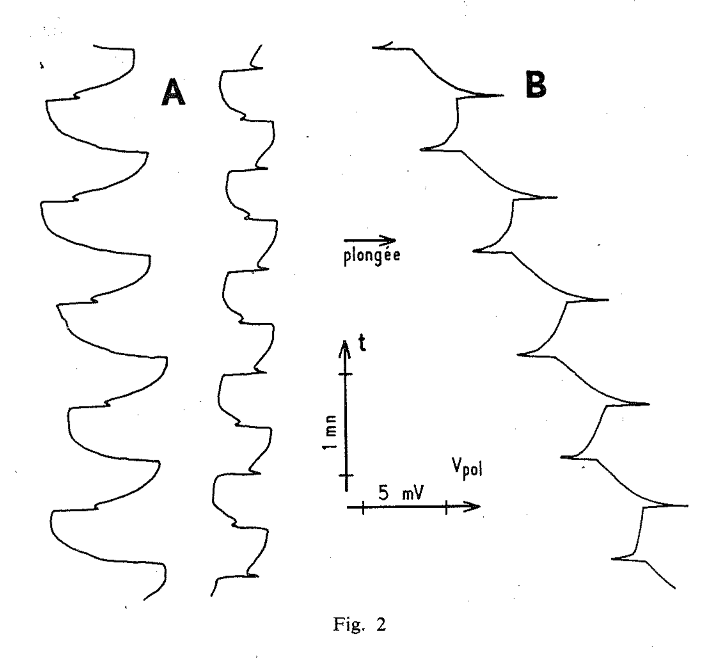


Fig. 2

Tentative d'interprétation. — 1° *Transitoire.* — Dans des conditions extrêmes, la couche adsorbée est constituée soit par le couple d'ions $R^+ Cl^-$ orienté $\mp$ (valeurs positives élevées de V_{appl}), soit par le couple d'ions $R^+ Pi^-$ orienté $\pm$ (valeurs négatives de V_{appl}). La compression du film provoque dans le premier cas l'augmentation de la d. d. p. de passage de la couche adsorbée, comptée de la phase aqueuse à la phase organique, sa diminution dans le deuxième cas. Les électrodes-sondes sont sensibles seulement aux variations de potentiel interne (3); c'est un mécanisme secondaire immédiat de libération dans les phases volumiques d'ions compensateurs en couche diffuse, ou d'appel d'ions à partir de ces phases, qui provoque les variations de potentiel interne responsables des transitoires. Dans des conditions intermédiaires entre les conditions extrêmes ci-dessus, la couche adsorbée contient des ions R^+, et en différentes proportions des ions Pi^- et Cl^-; le signe du transitoire dépend de cette proportion. Dans la « zone de sensibilité » du système, l'effet des ions Cl^- est prédominant sur celui des ions Pi^-.

2° *Effets post-transitoires.* — Dans un deuxième temps, il se ferait un couplage entre la variation de potentiel interne provoquée par la compression ou la détente du film et

un phénomène d'électroadsorption (4). Suivant que l'environnement de l'interface est particulièrement riche en ions Cl^- ou en ions Pi^-, l'augmentation de potentiel interne de la phase organique par rapport à la phase aqueuse aura pour consésquence un enrichissement de l'interface en $R^+ Cl^-$ (effet renforçateur direct) ou en $R^+ Pi^-$ (effet renforçateur inverse); il pourrait s'agir d'un simple échange d'anions.

L'effet renforçateur direct pourrait être responsable du fait que, chaque fois que le système traverse sa « zone de sensibilité » lors du balayage, V_{pol} varie plus vite que V_{appl}, fait à l'origine des conductances différentielles négatives apparentes qu'on observe sur les systèmes de ce type.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) J. Guastalla, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1360; *Nature*, 227, 1970, p. 485.
(2) J. Guastalla et C. Bertrand, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1884.
(3) R. B. Dean, O. Gatty et E. K. Rideal, *Trans. Faraday. Soc.*, 36, 1940, p. 161.
(4) C. Gavach et B. d'Epenoux, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 872.

Département de Physicochimie colloïdale
du C. N. R. S.,
route de Mende,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier-Cedex*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Obtention par électrocristallisation de germes multi-maclés d'argent.* Note (*) de Mlle **Claire Digard,** M. **Georges Maurin** et Mme **Jane Robert,** présentée par M. Jean Wyart.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de montrer que les cristallites d'argent obtenus par voie électrolytique sont fréquemment multimaclés et probablement originaires d'agrégats atomiques paracristallins à structure icosaédrique ou décaédrique.

Dans l'étude de l'électrocristallisation des métaux à maille cubique à faces centrées, on rencontre souvent des cas de croissance unidirectionnelle suivant les axes [110] ou [211], qu'il s'agisse de dendrites ou de dépôts compacts texturés. Des études métallographiques ont révélé à l'intérieur des dendrites ou des grains, des plans de macle groupés parallèlement pour l'axe [211] ou par cinq en étoile pour l'axe [110] ([1]). Le caractère systématique de la présence de ces défauts semble difficilement compatible avec l'hypothèse d'un maclage accidentel en cours de croissance.

Dans cette Note, nous montrerons, à partir d'observations au microscope électronique à balayage, que le maclage existe fréquemment dans de petits cristallites d'argent et qu'il est une conséquence de la structure paracristalline des germes d'origine.

Conditions expérimentales. — L'argent est déposé par voie électrolytique sur une cathode de platine. L'électrolyte est une solution acidifiée de nitrate d'argent (5 N en nitrate, 0,5 N en acide nitrique). L'anode est une plaque d'argent. La cellule d'électrolyse en verre a un fond plan optique permettant l'observation *in situ* au moyen d'un microscope métallographique inversé. Un potentiostat électronique maintient aux bornes de la cellule une tension η_1 de quelques millivolts, inférieure à la tension critique η_c de formation d'un germe. A un instant donné, on superpose à η_1 une impulsion rectangulaire d'amplitude η_2 comprise entre 20 et 200 mV et de durée τ comprise entre 1 et 200 ms. L'impulsion supérieure à η_c, engendre des germes d'argent dont on observe l'évolution au cours du temps au microscope. La tension et le courant sont enregistrés sur un oscilloscope à mémoire. Ce dispositif, analogue à celui utilisé par N. A. Pangarov et V. Velinov ([2]) ne permet d'avoir qu'une idée très sommaire de la morphologie des germes, même dans les cas favorables où les facettes cristallines sont bien développées. C'est pourquoi il nous est apparu indispensable d'effectuer les observations des cristallites au microscope électronique à balayage sous divers angles d'incidence et suivant plusieurs azimuts.

Résultats expérimentaux. — Sur une même électrode se forment différents types de cristallites dont le plus fréquent a une direction de croissance [111]. Il est aisément reconnaissable car il apparaît, suivant les conditions, sous l'aspect d'une plaquette hexagonale ou d'un tétraèdre tronqué de diverses manières. On peut admettre que la théorie de la germination bidimensionnelle donne une explication satisfaisante de la formation de ce type de germe ([3]).

Des cristallites en proportion importante ont une forme grossièrement sphérique. Celui de la figure 1 est vu sous un angle de 30°. Ils sont limités par un grand nombre de petites facettes irrégulières difficiles à identifier. Des observations plus détaillées nous ont permis de déceler des lignes sombres que nous appelons pour la commodité du texte, lignes de macle. En effet, elles sont les traces sur la surface, de plans de macle dont nous avons confirmé l'existence par des expériences de diffraction électronique. Les lignes de macle (AB, ...AF, ...BC, ...BL, etc.) dessinent un réseau maillé dont chaque nœud (A ... L) est le point de concours de 5 lignes.

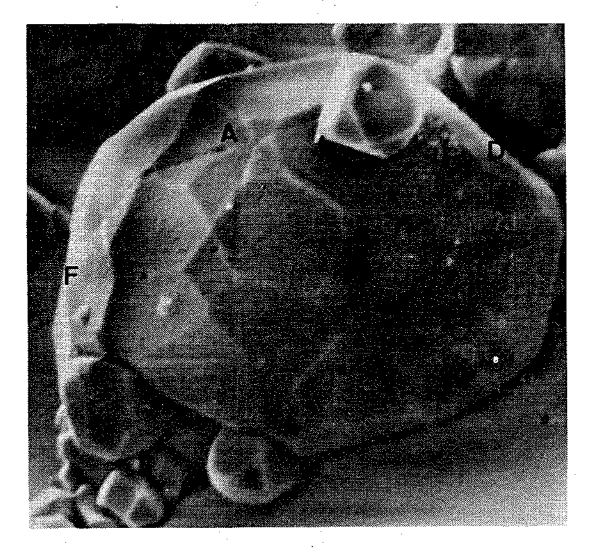


Fig. 1. — Cristallite icosaédrique (axe de croissance [110]) (G × 3 000)

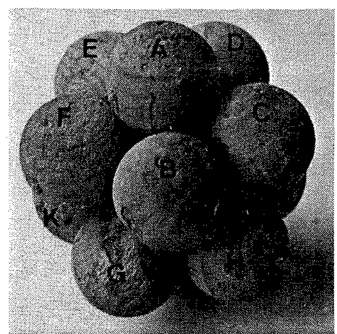


Fig. 1 *a*. — Agrégat atomique icosaédrique

Plusieurs de ces nœuds ne sont pas visibles étant situés sous le cristallite. Cette organisation correspond exactement à la disposition des arêtes de l'icosaèdre régulier ; ce polyèdre possède 20 faces triangulaires, 6 axes d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3, 15 axes d'ordre 2 et ne peut être pris comme maille cristalline. On peut néanmoins réaliser au prix d'une distorsion du réseau, un icosaèdre en accolant 20 tétraèdres en positions de macle, d'un cristal CFC.

Le cristallite de la figure 2, plus rare que le précédent, a une structure très voisine. Il possède 5 plans de macle ayant en commun un axe [110] émergeant au point A. Les lignes de macle sont organisées comme les arêtes d'un décaèdre (bipyramide pentagonale). Le faciès n'est pas constitué par des plans { 111 }, mais comporte des troncatures ({ 110 } en particulier). De ce fait, les lignes de macle ne passent pas par les sommets du pentagone de base. On peut réaliser un demi-décaèdre en accolant 5 tétraèdres en position de macle, avec un axe [110] commun, également au prix d'une distorsion du réseau.

Les cristallites des figures 1 et 2 ont tous deux un axe [110] de pseudosymétrie d'ordre 5 perpendiculaire au substrat et passant par le nœud A. Les cristallites multimaclés peuvent être posés sur le substrat de platine suivant d'autres orientations bien précises qu'il ne nous est pas possible de décrire ici. Mentionnons néanmoins le cas où le cristallite icosaédrique a un axe binaire perpendiculaire au substrat. La morphologie de sa partie supérieure est analogue à celle des grains des dépôts de nickel ayant un axe de texture [211] ([1]). Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux et les interprétations théoriques de E. et M. Gillet [([3]), ([4])], relatifs aux édifices paracristallins d'or déposés sur clivage de chlorure de sodium.

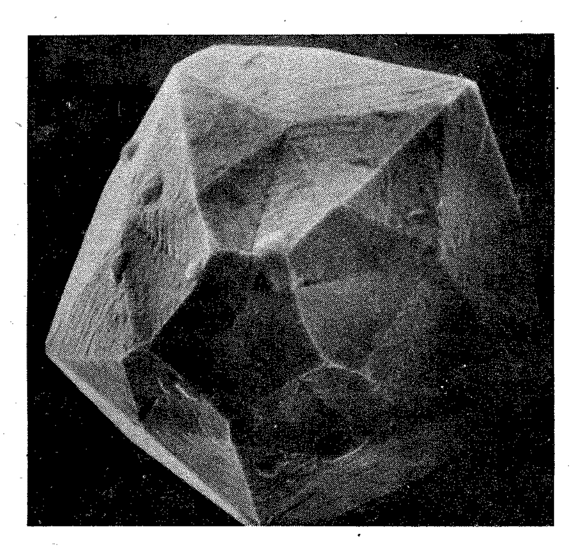


Fig. 2. — Cristallite décaédrique (axe de croissance [110]) (G × 2 000)

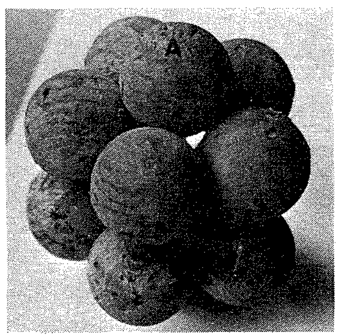


Fig. 2 *a*. — Agrégat atomique décaédrique

On a avancé l'hypothèse que de tels édifices sont le fruit d'une succession de maclages postérieurs à la nucléation [([5]), ([6])]. Nous pensons que cela est peu vraisemblable car le maclage répété peut conduire à toutes sortes d'édifice alors que nous obtenons des formes reproductibles. Ces structures ne semblent pas dépendre des dimensions des cristallites ; il est donc légitime d'admettre qu'elles existent dès le stade de la nucléation. D'ailleurs, des travaux théoriques récents ([7]) ont montré qu'en nucléation homogène, les agrégats atomiques n'avaient pas nécessairement l'arrangement du système cubique à faces centrées mais qu'ils pouvaient être énergétiquement plus stables en adoptant un arrangement icosaédrique, ou, dans une moindre mesure, décaédrique, tels qu'ils sont présentés dans les figures 1 *a* et 2 *a* pour des agrégats de 13 atomes.

A partir de ces résultats expérimentaux, nous pouvons admettre que les différents cas d'édifices multimaclés observés dans les dépôts texturés ou dans les den-

drites préparés par électrocristallisation de métaux CFC ont pour origine la formation de germes à structure paracristalline.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) M. Froment et G. Maurin, *J. Microscopie*, 7, 1968, p. 39.
(2) N. A. Pangarov et V. Velinov, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 1753.
(3) E. Gillet et M. Gillet, *Thin Solid Films*, 15, 1973, p. 249.
(4) E. Gillet et M. Gillet, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1267.
(5) S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 346.
(6) N. A. Pangarov et V. Velinov, *Electrochimica Acta*, 13, 1968, p. 1641.
(7) M. R. Hoare et P. Pal, *J. Crystal Growth*, 17, 1972, p. 77.

Groupe de Recherche n° 4 du CNRS :
« Physique des Liquides et Electrochimie »,
associé à l'Université Paris-VI,
4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

MÉTALLURGIE. — *Activité du carbone dans la solution liquide* Fe-C. Note (*) de M. **Aleksander Krupkowski**, présentée par M. Paul Bastien.

Dans la présente Note, on propose la formule suivante permettant de calculer le coefficient réel d'activité du carbone dans la solution liquide Fe-C :

$$\log \gamma_{C_L} = -\left(\frac{1300}{T} + 1,52\right)\left(N_{C_L}^{1,9} - 2,111\, N_{C_L}^{0,9} + 1,111\right).$$

Tenant compte de cette relation l'auteur présente le moyen d'obtenir les valeurs réelles de γ_{C_L} à partir des valeurs conventionnelles du coefficient d'activité du carbone $\gamma^*_{C_L}$ utilisées jusqu'à présent.

Dans le domaine de la thermodynamique des métaux, une divergence est à noter entre les opinions des chercheurs intéressés aux aciers et de ceux qui s'occupent des alliages non ferreux. L'opposition consiste en ce que les premiers, au contraire de ceux du second groupe, utilisent souvent dans leurs calculs des valeurs conventionnelles de l'activité. A mon avis, rien n'empêche actuellement qu'on abandonne les grandeurs conventionnelles en faveur des valeurs réelles pour uniformiser de cette façon la thermodynamique de tous les alliages.

Une preuve évidente de mon point de vue ressort de la détermination de l'activité réelle du carbone dans les solutions liquides Fe-C.

Hultgren ([1]), tenant compte des recherches de nombreux auteurs, a confronté les valeurs du coefficient d'activité du fer dans la solution liquide Fe-C, obtenues à la température de 1800 K (tableau I). L'interprétation de ces données effectuée conformément à ([2]) conduit à la formule suivante :

(1)
$$\log \gamma_{Fe_{L(1800)}} = -2,185\, N^{1,9}_{L},$$

où $\gamma_{Fe_{L(1800)}}$ est le coefficient réel du fer liquide et N_{Fe_L} la fraction molaire du fer en solution.

La comparaison de la valeur γ_{Fe_L} donnée par Hultgren avec celle calculée d'après la formule (1) révèle un accord parfait dont le tableau I fait témoignage.

En portant l'équation de Gibbs-Duhem dans (1) il vient

(2)
$$\log \gamma_{C_{L(1800)}} = -2,185\left(N^{1,9}_{C_L} - 2,111\, N^{0,9}_{C_L} + 1,111\right).$$

De cette façon, nous avons obtenu une relation entre le coefficient d'activité du carbone et la composition, valable pour la température de 1800 K.

Dans les formules (1) et (2) figure le nombre — 2,185; il ne se rapporte qu'à la température de 1800 K et exprime la fonction dépendant de la température que nous désignerons par le symbole ω (T).

TABLEAU I

Coefficients d'activité du fer dans la solution liquide Fe-C *à* 1800 K *d'après* [1] *comparés avec les valeurs calculées selon la formule* (1)

N_C	γ_{Fe_L} [1]	$-\omega$ (T)	γ_{Fe_L} [formule (1)]
0,02	0,998	1,474	0,997
0,04	0,990	1,972	0,989
0,06	0,976	2,311	0,976
0,08	0,958	2,260	0,959
0,10	0,936	2,281	0,939
0,12	0,910	2,301	0,914
0,14	0,885	2,223	0,887
0,16	0,855	2,212	0,857
0,18	0,825	2,172	0,824
0,20	0,794	2,033	0,780
Valeur moyenne		2,185	

Pour généraliser les équations (1) et (2) nous utiliserons la formule suivante donnée par Chipman [3] :

$$(3)\qquad \log \gamma_{Fe_L} = -\left(0,36 + \frac{1700}{T}\right)\left(\frac{N_C}{1 - N_C}\right)^2 + \log \frac{1 - 2\,N_C}{1 - N_C} - \log N_{Fe_L}.$$

Compte tenu de la valeur ω (1800) = — 2,185 et des données résultant de (3) on arrive aux équations généralisées suivantes :

$$(4)\qquad \log \gamma_{Fe_L} = -\left(\frac{1300}{T} + 1,52\right) N_{C_L}^{1,9},$$

$$(5)\qquad \log \gamma_{C_L} = -\left(\frac{1300}{T} + 1,52\right)\left(N_{C_L}^{1,9} - 2,111\,N_{C_L}^{0,9} + 1,111\right)$$

ou bien :

$$(6)\qquad \log a_{Fe_L} = -\left(\frac{1300}{T} + 1,52\right) N_{C_L}^{1,9} + \log N_{Fe_L},$$

$$(7)\qquad \log a_{C_L} = -\left(\frac{1300}{T} + 1,52\right)\left(N_{C_L}^{1,9} - 2,111\,N_{C_L}^{0,9} + 1,111\right) + \log N_{C_L}.$$

où (7) exprime l'activité réelle et non conventionnelle du carbone dans la solution liquide Fe-C.

Ainsi le concept de l'auteur ([4]) a été suffisamment justifié et l'équation (5) peut être utilisée dans un large intervalle de températures. Il est à signaler que les valeurs $\log \gamma_{C_L}$ calculées selon (5) pour les températures 1800-2 000 K sont presque identiques, malgré leurs formes différentes, à celles dont on se sert dans le travail ([5]).

Entre l'activité réelle et l'activité conventionnelle du carbone utilisée par Chipman, il existe la relation suivante :

(8) $$T^{\circ}K : \quad \log a_{C_L} = \log a^{*}_{C_L} + \log a_{C_{L\,(\text{état de saturaton})}},$$

où a_{C_L} est l'activité réelle du carbone et $a_{C_{L(\text{état de saturation})}}$ exprime l'activité réelle du carbone correspondant à la précipitation du graphite.

TABLEAU II

Comparaison de l'activité conventionnelle avec l'activité réelle du carbone dans les solutions liquides Fe-C *à* 1800 K

N_C	$-\log a^{*}_{C_L}$ [formule (3)]	$-\log a_{C_L}$ [formule (6)]	$-\log a_{C_L}$ (état de saturation)
0,01	2,180	4,416	2,236
0,05	1,334	3,480	2,146
0,10	0,828	2,924	2,096
0,15	0,4235	2,518	2,094
0,20	0,040	2,184	2,141
0,205 (*)	0,002	2,153	2,151
		Valeur moyenne	2,146

(*) Courbe de saturation.

La différence entre a_{C_L} et $a^{*}_{C_L}$ pour la température de 1800 K est illustrée dans le tableau II. Il résulte de (8) que $\log a_{C_{L(\text{état de saturation})}}$ n'est pas une valeur constante mais une variable dépendant de la température et de la composition de la solution liquide saturée Fe-C; elle se laisse calculer à partir de la relation

(9) $$\log a_{C_{L(\text{état de saturation})}} = -\frac{\Delta G^{0}_{\text{sol} \to L}}{4,575\ T},$$

où $\Delta G^{0}_{S\,l \to L}$ dénote la variation du potentiel de Gibbs lors de la transformation du graphite à partir de l'état solide au liquidus. Pour la température de 1800 K $\Delta G^{0}_{\text{sol} \to L} = 17\ 820\ \text{cal.mol}^{-1}$.

Ainsi on a présenté le moyen de calculer l'activité réelle du carbone dans la solution liquide Fe-C. La résolution de ce problème permettra de passer des valeurs conventionnelles aux valeurs réelles de l'activité dans la thermodynamique des alliages.

(*) Séance du 14 mai 1973.

(1) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, New York, 1963.
(2) A. Krupkowski, *Bull. Acad. Sci. Lett. Cl. Sci. Math. et Nat. S. A. Sci. Math.*, Suppl. nº 1, 1950, p. 15.
(3) J. Chipman, *Met. Trans.*, 3, 1972, p. 55.
(4) A. Krupkowski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Sér. Sci. Techn., 10, 1962, p. 37.
(5) A. Krupkowski, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1336.

Institut de Recherches métallurgiques
de l'Académie Polonaise
des Sciences,
25, *rue Reymonta, Krakow, Pologne.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de copolymères alternés de l'acide acrylique avec le N-vinylcarbazole.* Note (*) de MM. **Adolphe Chapiro** et **Zbigniew Mankowski**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide acrylique et le vinylcarbazole forment un complexe moléculaire qui reste stable en solution dans le toluène et le chloroforme à 20°C. La polymérisation des solutions correspondantes conduit à un copolymère de composition 50 : 50 dans un large domaine de compositions. A 60° dans le toluène le copolymère obtenu est enrichi en vinylcarbazole ce qui indique une dissociation partielle du complexe à cette température En solution dans le dioxanne on obtient des copolymères plus riches en acide acrylique. Ce monomère serait présent sous forme de séquences stéréorégulières.

Dans une publication récente, Shirota et coll. ([1]) ont signalé la formation de copolymères alternés du N-vinylcarbazole avec des monomères accepteurs d'électrons tels que le fumaronitrile ou le fumarate de diéthyle. Cette réaction serait possible grâce à la formation d'un complexe de transfert de charge, dont la présence a été confirmée par spectroscopie ultraviolette et fluorescence.

Nous avons nous-mêmes obtenu des copolymères alternés du N-vinylcarbazole dans un système où le comonomère, l'acide acrylique, s'associe pour former des complexes binaires de type acide-base. La copolymérisation de ce couple de monomères en masse a été étudiée à basse température dans des mélanges cristallisés ou vitreux et on a mis en évidence l'existence d'un complexe moléculaire ([2]). Dans la présente Note, nous décrivons les résultats sur la cinétique de copolymérisation dans plusieurs solvants : toluène, chloroforme et dioxanne. La réaction était amorcée par les rayons γ du cobalt-60 à une intensité de 23 rd/mn et aux températures suivantes : 20, 40 et 60°C. La composition des copolymères était déterminée par dosage de l'azote et par analyse infrarouge.

La figure 1 représente la composition des polymères issus des mélanges de monomères dans le toluène. Nous avons porté le pourcentage molaire du vinylcarbazole dans le copolymère en fonction de la concentration de ce monomère dans les mélanges initiaux. Les courbes 1, 2 et 3 ont été obtenues respectivement à 0, 20 et 60°C. On voit qu'à 0 et à 20° la composition des copolymères reste voisine de 50 : 50 dans un large domaine de concentrations ce qui indique une alternance régulière des motifs monométriques, tandis qu'à 60°C le copolymère s'enrichit en vinylcarbazole.

Nous avons soumis les copolymères ainsi obtenus à une précipitation fractionnée à l'aide du couple dioxanne solvant-hexane précipitant. Des essais témoins ont montré que cette méthode de fractionnement permettait de séparer le copolymère des deux homopolymères. Sur la figure 2 nous avons porté la composition des fractions obtenues. On voit que :

a. Les copolymères ont une distribution en compositions très homogène.

b. Les mélanges initiaux à 50 et 78 mole % de vinylcarbazole conduisent à des copolymères de composition très proche de 1 : 1. En effet, 70 % du produit récupéré issu du mélange à 50 mole % et 82 % du copolymère recueilli issu du mélange à 78 mole % de vinylcarbazole contiennent 46 à 54 mole % de vinylcarbazole.

c. Le mélange initial riche en acide acrylique donne un copolymère également plus riche en ce monomère (70 % du produit récupéré renferment 35 à 40 mole % de vinylcarbazole).

d. Tous les copolymères renferment une certaine quantité de polyvinylcarbazole homopolymère. Celui-ci résulte probablement d'une certaine contribution d'une polymérisation cationique. La quantité totale d'homopolymère est en général faible; elle atteint cependant 10 % dans le polymère issu du mélange initial contenant 35,6 % de vinylcarbazole.

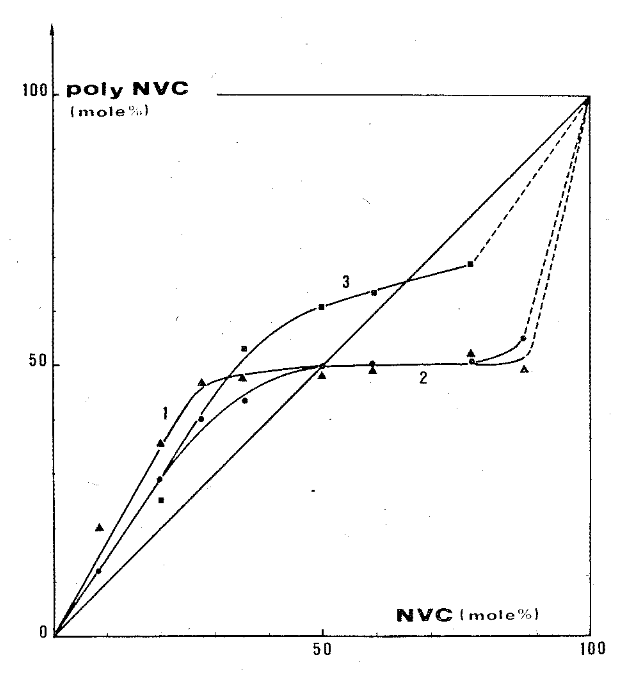


Fig. 1. — Teneur en N-vinylcarbazole dans les copolymères acide acrylique-vinylcarbazole obtenus en solution dans le toluène à une concentration molaire de 28 % de monomères; rayons γ, intensité : 23 rd/mn; températures : 0° (courbe 1), 20° (courbe 2) et 60°C (courbe 3).

Nous avons obtenu des résultats semblables pour la copolymérisation du même couple de monomètres dans le chloroforme. Les mélanges de monomères contenant 35,6 à 78 mole % de vinylcarbazole et irradiés à 20° donnent des copolymères renfermant 47,5 à 55 mole % de vinylcarbazole. Au contraire, en solution dans le dioxanne nous avons obtenu des copolymères plus riches en acide acrylique. C'est ainsi que les copolymères issus des mélanges de monomères contenant 35,6 à 78 mole % de vinylcarbazole ne renferment que 35 à 47,5 mole % de vinylcarbazole.

Il convient de remarquer que le dioxanne est un solvant qui stabilise les aggrégats plurimoléculaires de l'acide acrylique. Ceux-ci favorisent une propagation extrêmement rapide avec formation de séquences syndiotactiques de ce monomère ([3]). Il est donc possible que les copolymères issus des solutions dioxaniques possèdent en réalité une structure séquencée avec des séquences d'acide acrylique stéréorégulières séparées par des motifs vinylcarbazole. Une étude détaillée de la structure de ces copolymères devra permettre de mieux comprendre leur mode de formation.

On peut conclure des résultats décrits ci-dessus que l'acide acrylique et le vinylcarbazole forment un complexe moléculaire. Il ne s'agit pas d'un complexe de transfert

de charge car aucune anomalie n'a été décelée dans les spectres d'absorption des mélanges. Nous pensons que ce complexe est de type acide-base car le N-vinylcarbazole possède des caractères basiques faibles. Ce complexe est relativement stable dans le toluène et le chloroforme à la température ordinaire mais se dissocie partiellement à 60°C.

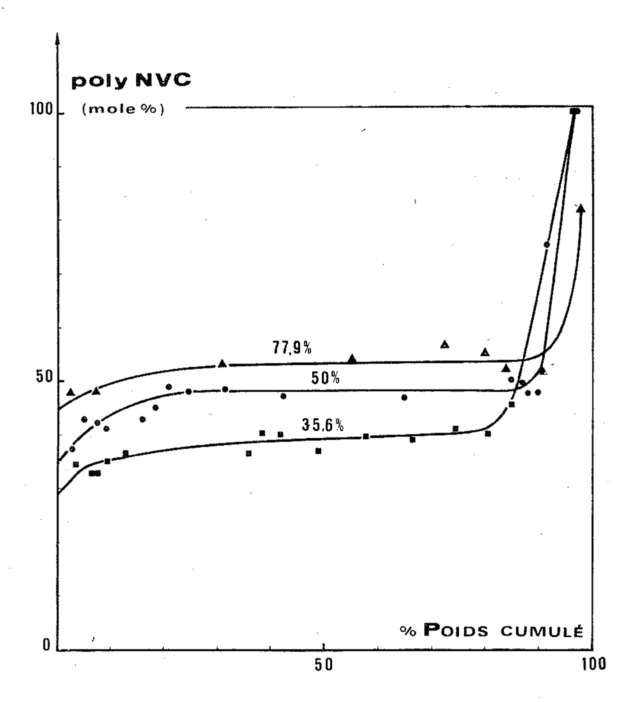


Fig. 2. — Teneur en N-vinylcarbazole dans les fractions obtenues à partir des polymères préparés dans le toluène avec des mélanges de monomères renfermant respectivement 77,9, 50 et 35,6 % de vinylcarbazole (en moles).

La composition des copolymères obtenus permet de conclure que les motifs monomériques sont régulièrement alternés dans la chaîne polymérique, ce qui indique que les deux composants du complexe moléculaire s'additionnent ensemble sur l'extrémité active de la chaîne croissante. Cette étude se poursuit.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) Y. Shirota, M. Yokoyama et H. Mikawa, *Polymer Preprints* (présenté au Symposium de Détroit), 14 (1), 1973, 13.

(2) Z. Mankowski, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(3) A. Chapiro, J. Dulieu et F. Laborie, *Proceedings of the third Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, Académie des Sciences de Hongrie, Budapest, 1973, p. 649.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire sous Rayonnement,
C. N. R. S.,
92190 *Meudon.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure moléculaire du fluoborate du méthyl-2 éthyl-3 benzothiazolium déterminée par la diffraction des rayons X.* Note (*) de Mme **Erika Miler Srenger**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure moléculaire du fluoborate du méthyl-2 éthyl-3 benzothiazolium, déterminée par la diffraction des rayons X a été résolue à l'aide des méthodes directes. Les paramètres atomiques indiqués ont été obtenus après affinement des coordonnées et des coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes.

L'étude de la structure moléculaire du fluoborate de méthyl-2 éthyl-3 benzothiazolium (I) a été entreprise pour mieux comprendre son comportement chimique dans des solutions aqueuses et alcalines et pour élucider les changements structuraux qui interviennent dans le sel quaternaire du benzothiazolium lors de sa dimérisation en anhydrobase du benzothiazole (II) [1].

I II

Le fluoborate du méthyl-2 éthyl-3 benzothiazolium cristallise sous forme d'aiguilles dans le système monoclinique. Le groupe spatial est $P\,2_1/c$. Les paramètres de la maille sont les suivants :

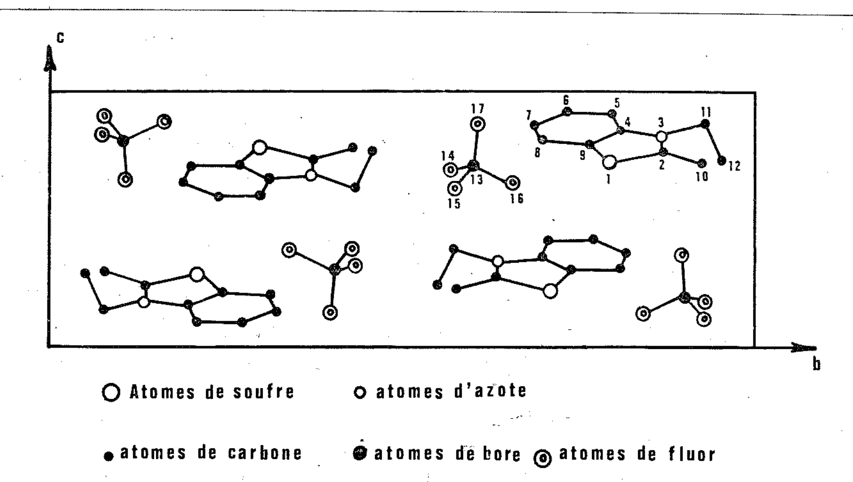
$$a = 7{,}49 \mp 0{,}01\ \text{Å}, \quad b = 21{,}07 \mp 0{,}03\ \text{Å}, \quad c = 7{,}69 \mp 0{,}02\ \text{Å},$$

$$\beta = 91{,}2^0 \mp 0{,}2^0, \quad V = 1213{,}8\ \text{Å}^3$$

Les réflexions ont été enregistrées par la méthode photographique des films superposés à l'aide d'un goniomètre de Weissenberg en utilisant la radiation K_α du cuivre.

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique [2]. L'origine a été définie par les réflexions

h k l	|E|	π
2 1 6	4,0	+
1 1 2	3,8	+
—5 7 3	2,8	+



Projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{a}$.

et les symboles *a*, *b*, *c*, *d* sont attribués aux réflexions

h k l	|E|	
2 1 4	3,0	*a*
1 1 4	2,4	*b*
4 1 0	2,0	*c*
3 9 0	2,6	*d*

Après deux cycles d'addition symbolique, chacun suivi par le calcul de la « fonction des phases » ([3]) les combinaisons de phases les plus probables sont les suivantes :

$$a = \pi \quad \text{ou} \quad a = \pi$$
$$b = \pi \qquad\quad b = \pi$$
$$c = \pi \qquad\quad c = \pi$$
$$d = 0 \qquad\quad d = \pi$$

Ces deux hypothèses sont équivalentes si on néglige le quatrième symbole (*d*). Nous avons donc entrepris un affinement des phases par la formule des tangentes ([4]) en n'introduisant que six réflexions comme ensemble de départ. En huit cycles successifs les phases de 220 réflexions, correspondant aux valeurs de $|E|$ égales ou supérieures à 1,5, ont été déterminées. La densité électronique calculée à partir des valeurs de E de ces 220 plans nous a révélé les 17 atomes de la molécule.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotrope a baissé le facteur d'accord

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

de 38 à 18 % pour 1 653 réflexions, dont 373 non observés.

Les paramètres atomiques obtenus à ce stade d'affinement sont donnés dans le tableau.

TABLEAU

Atomes	x/a	y/b	z/c	B (A^2)
S (1)	0,92	0,79	0,72	3,5
C (2)	0,84	0,87	0,76	3,9
N (3)	0,68	0,87	0,83	3,1
C (4)	0,60	0,81	0,84	3,0
C (5)	0,43	0,79	0,91	4,0
C (6)	0,39	0,73	0,91	3,8
C (7)	0,50	0,68	0,87	3,7
C (8)	0,67	0,70	0,80	3,3
C (9)	0,72	0,76	0,79	2,9
C (10)	0,95	0,93	0,72	5,3
C (11)	0,59	0,93	0,87	4,1
C (12)	0,47	0,95	0,72	5,0
B (13)	0,08	0,60	0,70	3,4
F (14)	—0,08	0,57	0,68	6,4
F (15)	0,22	0,57	0,61	7,8
F (16)	0,07	0,66	0,63	7,7
F (17)	0,13	0,60	0,86	9,5

La figure représente la projection de la structure parallèlement à l'axe $\vec{a}$.

La détermination des positions des atomes d'hydrogène, le calcul des distances interatomiques et des angles de valence feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) J. METZGER, H. LARIVÉ, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2868.

(2) J. KARLE et I. L. KARLE, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(3) C. RICHE, *Acta Cryst.*, 29 A, 1973, p. 133.

(4) J. KARLE et H. HAUPTMANN, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 635.

Université Paris VI,
Laboratoire de Cristallochimie,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Polarographie de solutions chlorhydriques de titane IV en présence de 4-hydroxy 3-méthoxybenzaldéhyde (ou vanilline).* Note (*) de Mme **Chantai Liégeois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition de vanilline aux solutions chlorhydriques de titane IV recule la précipitation de Ti $(OH)_4$ au-delà de pH 1,9. A pH 1,40, elle permet d'obtenir un courant d'intensité beaucoup plus importante que celle du courant dont le titane est responsable, probablement par suite de l'intervention de phénomènes catalytiques.

Les polarogrammes obtenus par réduction à l'électrode à gouttes de mercure de solutions chlorhydriques de titane IV présentent deux vagues. La seconde d'entre elles — située aux potentiels les plus négatifs — correspond à la décharge catalytique de l'hydrogène [(1), (2)], son ampleur rend la lecture des polarogrammes difficile. Par

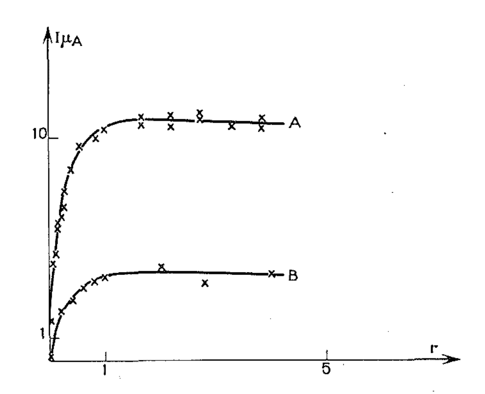


Fig. 1. — Vague catalytique de l'hydrogène : variations de son intensité en fonction du rapport $r = C_v/C_{Ti}$ et de C_{Ti}.
A : $C_{Ti} = 1,8.10^{-4}$; B : $C_{Ti} = 5.10^{-5}$;
dans le cas où les vagues présentaient un maximum, l'intensité a été lue au plat qui le suit.

ailleurs, les sels de titane sont facilement hydrolysables et la précipitation de Ti $(OH)_4$ limite le domaine de pH utile au dosage [(3), (4)] à moins que l'addition d'un complexant ne l'évite. Parmi les réactifs organiques qui complexent le titane — les colorations alors obtenues sont utilisées depuis fort longtemps pour caractériser cet élément [(5), (6)] — les phénols substitués occupent une place importante et notamment, les acides salicylique (7), sulfosalicylique (8), chromotropique (9) et le catéchol (10). Le 4-hydroxy 3-méthoxybenzaldéhyde (ou vanilline) a retenu notre attention du fait de son emploi au cours d'un dosage gravimétrique du titane (11). Les constantes de stabilité des complexes formés entre la vanilline et les ions bivalents (Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Cd, Mg) ont, par ailleurs, été déterminées par potentiométrie (12).

Nous avons remarqué, en premier lieu, que la vanilline n'empêche pas la précipitation de $Ti(OH)_4$ dès que le pH des solutions étudiées dépasse 1,9. Nous n'indiquons dans cet article que l'ensemble des résultats obtenus à pH 1,40.

Les polarogrammes obtenus présentent deux vagues si le rapport

$$r = \frac{\text{concentration en vanilline}}{\text{concentration en titane}}$$

est compris entre 1 et 5. La seconde d'entre elles correspond à la décharge catalytique de l'hydrogène. Elle présente un maximum très important tant que r demeure inférieur

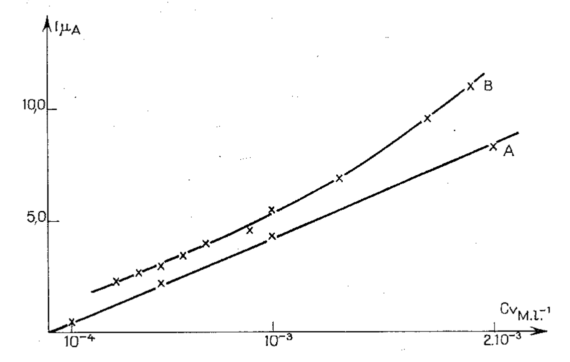


Fig. 2. — Variations de l'intensité de courant de la première vague en fonction de la concentration en vanilline.
A : vanilline seule; B : vanilline + titane pour $C_{Ti} = 1,8.10^{-4}$ M.l^{-1}.
Dans les mêmes conditions,
le titane seul donne lieu à un courant d'intensité voisin de 0,8 µA.

à 3 et disparaît quand r est égal à 5. Sa hauteur et sa situation dans l'échelle des potentiels (l'électrode de référence étant une électrode au calomel saturé) dépendent de la concentration en titane, C_{Ti}, des solutions (*fig.* 1) : le potentiel de demi-vague est égal à — 1,22 V pour $C_{Ti} = 1,8.10^{-4}$ M.l^{-1}, il est égal à —1,12 V quand $C_{Ti} = 5,10^{-5}$ M.l^{-1}.

La première vague est masquée par la seconde quand r est inférieur à 1. Sinon, elle est bien développée.

Elle se déplace vers des potentiels plus négatifs quand la concentration en vanilline, C_v, des solutions augmente : $\Delta E_{1/2} = 0,180$ V pour $\Delta(\log C_v) = 1$, ce qui correspondrait à la formation d'une (ou plusieurs) espèces plus stables entre le titane et la vanilline.

Sa hauteur est beaucoup plus élevée que celle de la vague due au titane en l'absence de vanilline, toutes les autres conditions expérimentales étant identiques. Elle est légèrement supérieure à celle dont la vanilline est responsable (*fig.* 2). Les intensités de courant correspondantes sont proportionnelles aux concentrations en vanilline pour $C_v \leqq 10^{-3}$ M.l^{-1}. Au-delà, elles augmentent rapidement (bien que la relation d'Ilkovic soit vérifiée pour la vanilline seule). Il est donc probable que des phénomènes catalytiques interviennent au cours de l'électroréduction considérée.

Ces premiers résultats nous paraissent donc intéressants — malgré un domaine de pH utile toujours limité — puisque l'addition de vanilline aux solutions de titane permet d'éliminer les difficultés consécutives à la présence de la vague catalytique de l'hydrogène

si l'on se situe dans une zone de travail où $r > 5$ et qu'elle permet d'obtenir une vague de hauteur importante par rapport aux courants de faible intensité dont le titane seul est responsable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les mesures ont été effectuées à 25°C, à l'aide d'un appareil « Radiometer », type PO_4, qui permet de mesurer des intensités de courant comprises entre 0,2 et 200 µA. Étant donnée l'ampleur de certains maximums, les électrodes au calomel de type habituel se détériorent rapidement.

Les solutions ont été préparées par addition, dans cet ordre :

— de 10 ml de chlorure d'ammonium 1 N;

— du volume requis de la solution de vanilline considérée et fraîchement préparée,

— de la quantité de soude ou d'acide chlorhydrique utile pour amener le pH à la valeur finale désirée;

— de la prise d'essai en titane; la solution mère de titane contient 1,8 mole de TiO_2 par litre; elle est 5,6 M en acide chlorhydrique;

— d'eau pour ajuster à 100 ml.

(*) Séance du 18 juin 1973.

(1) ZELTER, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 4, 1932, p. 319.
(2) H. KANEKO et K. KANEKO, *Brurseki Nagaku*, 16, 1967, p. 1078.
(3) C. LIÉGEOIS, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1416.
(4) L. LÉVY, *Comptes rendus*, 103, 1886, p. 1075 et 1195.
(5) V. LENHER et W. G. CRAWFORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 1913, p. 138.
(6) P. K. MATHUR, R. M. SATHE et C. VENKATESWARLU, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 387.
(7) L. SOMMER et M. HNLICKOVA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 36.
(8) V. T. ATHAVALE, P. K. MATHUR et R. M. SATHE, *Indian J. Chem.*, 61, 1968, p. 323.
(9) M. VRCHLABSKY et L. SOMMER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1969, p. 3527.
(10) B. D. JAIN et J. J. SINGH, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, (A), 60, 1964, p. 85.
(11) D. P. GOEL, K. C. TRIKHA et R. P. SINGH, *Indian J. Chem.*, 6, 1968, p. 662.

Laboratoire de Chimie 12,
Université de Paris VI,
2, *place Jussieu*,
75005 *Paris*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude théorique des schémas de rupture en spectrométrie de masse pour quelques éthers cyclopropaniques.* Note (*) de MM. **Marcel Sarrazin, Gérard Salmona, Jean-Pierre Galy** et **Émile-Jean Vincent**, présentée par M. Pierre Rouard.

Les méthodes semi-empiriques de type C. N. D. O. à couche ouverte ont été employées pour l'étude théorique des ruptures en spectrométrie de masse des ions moléculaires d'une série de monoéthers du cyclopropanol.

Nous avons appliqué les méthodes C.N.D.O./2 ([1]), C.N.D.O./S ([2]) et I.N.D.O. ([3]) à l'étude théorique des ruptures observées en spectrométrie de masse des ions moléculaires du propoxy-cyclopropane (A. 1), du monoéther du glycol et du cyclopropanol (B. 1) et du monoéther du glycol et du Me-2-cyclopropanol (B.2) ([4]).

L'utilisation de procédés théoriques dits « à couche ouverte », applicables à ces méthodes, est rendue nécessaire si l'on veut tenir compte de l'existence de l'électron célibataire des ions moléculaires, et l'emploi, par de nombreux auteurs [([5]) à ([11])], de méthodes « à couche fermée », conduit à l'étude d'une molécule à l'état fondamental et non d'un ion radical.

Le procédé de Longuet-Higgins et Pople ([12]) a été appliqué dans le cadre de la méthode C.N.D.O./S et le procédé de Pople et Nesbet ([13]) dans le cadre des méthodes C.N.D.O./2 et I.N.D.O. Ce dernier, par l'attribution à chacun des deux types d'électrons α et β d'une orbitale caractéristique Ψ_i^α et Ψ_i^β, permet de mettre en évidence la localisation de l'électron célibataire. En effet, l'élément diagonal $Q_{\mu\mu}$ de la matrice densité de spin définie comme

$$Q_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}$$

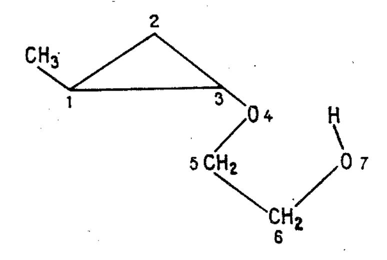
représente l'excès d'électron de spin α dans l'orbitale atomique Φ_μ et en quelque sorte la probabilité de présence de l'électron célibataire dans cette orbitale. Cette localisation de l'électron célibataire n'est pas possible dans le procédé de Longuet-Higgins et Pople.

On peut considérer que la probabilité de rupture d'une liaison A—B, sous l'effet de l'impact électronique, est d'autant plus élevée que la valeur de son indice de liaison est plus faible ([11]). Nous avons, pour notre part, adopté l'indice de liaison défini par Wiberg, ou population de liaison ([14]) :

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2.$$

Cet indice, bien que critiqué par Ehrenson et Seltzer ([15]), a été employé notamment par Wiberg afin de prévoir la stabilité et la réactivité des molécules ([14]), par Trindle et Sinanoglu pour le calcul de l'hybridation et le calcul d'orbitales localisées ([16]) et par Cassoux et coll. ([17]).

Une des faiblesses fondamentales de ce type d'étude est due au fait qu'il est impossible de connaître et même d'apprécier la géométrie des espèces excitées. On peut cependant supposer, en première approximation, que la structure de l'ion moléculaire est identique à celle de la molécule à l'état fondamental. Nous avons donc utilisé le modèle de la géométrie proposé par Galy ([18]) pour l'état fondamental. La numérotation est la suivante :



Si, pour les alcoxy-cyclopropanes, le passage à l'ion moléculaire est réalisé par le départ d'un électron d'un doublet de l'atome d'oxygène de la fonction éther, dans le cas des monoéthers du glycol et du cyclopropanol, ce passage peut mettre en jeu des électrons issus de deux types de doublets.

Dans cette optique, les valeurs des densités de spin permettent à la fois de vérifier le comportement des alcoxy-cyclopropanes et de préciser celui des monoéthers du glycol et du cyclopropanol. En effet, dans tous les cas, c'est l'oxygène de la fonction éther qui a la plus forte densité de spin (tableau I).

TABLEAU I

	A. 1	B. 1	B. 2
C. N. D. O./2	0,7869	0,7798	0,7535
I. N. D. O	0,8450	0,8328	0,8114

TABLEAU II

	C. N. D. O./2	I. N. D. O.	C. N. D. O./S
Ion moléculaire A. 1 :			
C_1—C_2	1,0263	1,0273	1,0384
C_1—C_3	0,8963	0,9033	0,7944
O_4—C_5	0,8873	0,8785	0,9904
Ion moléculaire B. 1 :			
C_1—C_2	1,0280	1,0293	1,0352
C_1—C_3	0,8930	0,8988	0,8041
O_4—C_5	0,8987	0,8912	0,9931
Ion moléculaire B. 2 :			
C_1—C_2	1,0104	1,0093	1,0258
C_1—C_3	0,8568	0,8632	0,7441
C_2—C_3	0,8861	0,8967	0,8298
O_4—C_5	0,9030	0,8940	0,9862

L'ion moléculaire résulte donc de l'arrachement d'un électron d'un doublet de l'atome d'oxygène de la fonction éther et la fonction alcool ne joue aucun rôle dans cette étape.

Compte tenu de l'instabilité du cycle à trois atomes de carbone, son ouverture est admise comme préalable à toute autre fragmentation. Les populations de liaison calculées à partir de la C.N.D.O./2 et de l'I.N.D.O. ne permettent pas, dans le cas des composés A.1 et B.1 de prédire sans ambiguïté le site de rupture (tableau II). En effet, les valeurs des populations de liaison $C_1—C_3$ (ou $C_2—C_3$) et $O_4—C_5$ des ions moléculaires de ces composés sont les plus faibles et, de plus, peu différentes entre elles. Cependant, dans le cas du composé B.2, la population de liaison $C_1—C_3$ est la plus faible.

Les populations de liaison de la méthode C.N.D.O./S n'entraînent pas la même ambiguïté : ce sont bien les liaisons entre les atomes 1 et 3 qui ont le plus faible indice.

Ainsi, d'une part, l'ouverture du cycle est prédite par les populations de liaison de Wiberg et, d'autre part, la règle générale qui situe cette rupture entre les atomes les plus substitués du cycle [17] se trouve vérifiée.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 5129; J. A. Pople et G. A. Segal, *Ibid.*, 43, 1965, p. 5136 et 44, 1966, p. 3289.
(2) J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807 et 4050; 49, 1968, p. 1221; 50, 1969, p. 1126.
(3) J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2026.
(4) G. Salmona, J. P. Galy et E. J. Vincent, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 685.
(5) K. Hirota, *Nippon Kagaku Zasshi*, 89, 1968, p. 327.
(6) G. R. Lester, *Advances in Mass Spectrometry*, J. D. Waldron, éd., Pergamon Press, 1959.
(7) K. Hirota et Y. Niwa, *Tetrahed. Lett.*, 1966, p. 5757.
(8) S. Tajima, N. Wasada et T. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 884.
(9) H. Nakata et A. Tatematsu, *Tetrahed. Lett.*, 1969, p. 4303.
(10) R. C. Dougherty, R. L. Foltz et L. B. Kier, *Tetrahedron*, 26 (8), 1970, p. 1989.
(11) P. Nounou, *Thèse*, Grenoble, 1968.
(12) H. C. Longuet-Higgins et J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc.*, 68 A, 1955, p. 591.
(13) J. A. Pople et R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 571.
(14) K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 24, 1967, p. 1083.
(15) S. Ehrenson et S. Seltzer, *Theoret. Chim. Acta*, 20 (1), 1971, p. 17.
(16) C. Trindle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1), 1969, p. 219; C. Trindle et O. Sinanoglu, *Ibid.*, 91 (4), 1969, p. 853.
(17) P. Cassoux, J. F. Labarre, O. Glemser et W. Koch, *J. Mol. Struct.*, 13, 1972, p. 405.
(18) J. P. Galy, *Thèse*, Marseille, 1972.
(19) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, 1967.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Provence,
Traverse de la Barasse,
13013 *Marseille.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du métavanadate de lithium.*
Note de Mmes **Paulette Mahé** et **Marie-Renée Lee**, présentée par M. Jean Wyart.

Le métavanadate de lithium $LiVO_3$ a été mis en évidence lors de l'établissement du diagramme binaire V_2O_5-Li_2O (1). La solidification lente du mélange eutectique $LiVO_3$ et BaV_2O_6 correspondant à un pourcentage molaire de 30 % de BaV_2O_6 a permis d'obtenir des cristaux sous forme d'aiguilles prismatiques.

TABLEAU I

	$LiVO_3$	$CaMg(SiO_3)_2$	$LiAl(SiO_3)_2$
Système	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Paramètres	$a = 10,18 \pm 0,01$ Å $b = 8,41 \pm 0,01$ Å $c = 5,873 \pm 0,007$ Å $\beta = 110°48' \pm 10'$	$a = 9,71$ Å $b = 8,89$ Å $c = 5,24$ Å $\beta = 105°50'$	$a = 9,52$ Å $b = 8,32$ Å $c = 5,25$ Å $\beta = 111°20'$
Groupe spatial	C *c*	C 2/*c*	C 2/*c*
Z	8	4	4

L'étude de cristaux par la méthode de Weissenberg avait conduit à leur attribuer une maille monoclinique dont les paramètres sont consignés dans le tableau I, et à ne retenir que les groupes spatiaux C *c* et C 2/*c* (2).

Nous avons confirmé ces données cristallographiques et poursuivi la détermination de la structure.

La densité ($d = 2,98 \pm 0,03$) mesurée par pycnométrie dans le xylène implique huit groupements formulaires par maille.

Les clichés de Weissenberg sont enregistrés à l'aide d'une chambre intégrante suivant les directions $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Les 216 réflexions *h*0*l*, *h*1*l*, *h*2*l* et *hk*0 mesurées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les positions des atomes de vanadium se déterminent à partir des projections de Patterson P (*uow*) et P (*uvo*). La place des atomes d'oxygène s'obtient

TABLEAU II

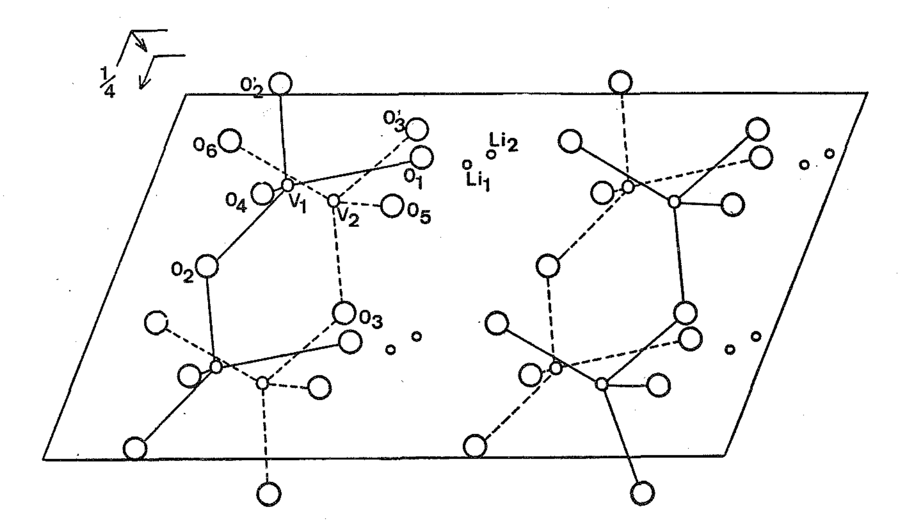
Atomes	x	y	z	B (Å²)	Position
V_1	0,200	0,092	0,249	0,23	4 *a*
V_2	0,277	0,594	0,286	0,67	4 *a*
O_1	0,38	0,08	0,18	1,6	4 *a*
O_2	0,13	0,97	0,47	3,7	4 *a*
O_3	0,35	0,53	0,59	1,5	4 *a*
O_4	0,17	0,30	0,27	2,2	4 *a*
O_5	0,36	0,77	0,30	—0,2	4 *a*
O_6	0,10	0,62	0,18	—1,1	4 *a*
Li_1	0,46	0,63	0,24	—1,3	4 *a*
Li_2	0,48	0,27	0,16	3,3	4 *a*

par une synthèse de Fourier effectuée avec les différences des facteurs de structure observés et ceux calculés avec le vanadium seul. Un affinement de ces positions par une méthode des moindres carrés dans le groupe C *c* conduit à un facteur R égal à 0,14.

Les coordonnées des atomes sont rassemblées dans le tableau II et les distances interatomiques dans le tableau III.

La figure représente la projection de la structure sur le plan (*o*1*o*).

Les atomes de vanadium occupent le centre de tétraèdres aux sommets desquels se placent les atomes d'oxygène. Ces tétraèdres reliés entre eux par un sommet commun forment des chaînes parallèles à l'axe O*z*, de formule $(VO_3)_n^{n-}$. Les atomes de lithium relient ces chaînes et occupent des sites tétraédriques.



La structure de $LiVO_3$ présente des analogies avec celles du diopside $CaMg(SiO_3)_2$ et du spodumène $LiAl(SiO_3)_2$ [3]. Ces composés cristallisent dans une maille monoclinique dont les paramètres diffèrent peu de ceux de $LiVO_3$ (tableau I). Dans ces structures, on trouve des chaînes $(SiO_3)_n^{2n-}$ analogues à celles de $(VO_3)_n^{n-}$.

TABLEAU III

$V_1—O_1 = 2,03 \pm 0,03$ Å	$V_2—O_3 = 1,75 \pm 0,03$ Å
$V_1—O'_2 = 2,00$ »	$V_2—O'_3 = 1,68$ »
$V_1—O_2 = 1,65$ »	$V_2—O_5 = 1,70$ »
$V_1—O_4 = 1,78$ »	$V_2—O_6 = 1,68$ »
$O_2—O'_2 = 2,97 \pm 0,05$ Å	$O_3—O'_3 = 2,97 \pm 0,05$ Å
$O'_2—O_1 = 2,51$ »	$O_5—O_3 = 2,79$ »
$O_2—O_1 = 3,62$ »	$O_5—O'_3 = 2,83$ »
$O_4—O_1 = 3,02$ »	$O_5—O_6 = 2,80$ »
$O_4—O_2 = 2,84$ »	$O_6—O'_3 = 3,08$ »
$O_4—O'_2 = 3,11$ »	$O_6—O_3 = 3,05$ »

Des études faites par la résonance magnétique nucléaire et par la résonance de spin électronique sur des monocristaux de $LiVO_3$ confirment notre hypothèse [4]. Les auteurs

attribuent respectivement aux deux lithium Li_1 et Li_2, soit les sites de Mg ou Al, soit ceux de Ca ou Li du diopside et du spodumène.

La comparaison de ces structures fait ressortir cependant quelques différences. En particulier, un affinement de $LiVO_3$ dans le groupe spatial C $2/c$ donnant un facteur R élevé nous oblige à rejeter ce groupe et à adopter le groupe C *c*. Enfin, les distances Li—O trouvées, nous font attribuer aux atomes de lithium une coordinence 4 et non 6 ou 8.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) R. Kohlmuller et J. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 748.
(2) W. Freundlich, A. Erb, M. Quarton et J. Perraud, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 627.
(3) B. E. Warren et J. Biscoe, *Z. Krist.*, 80, 1931, p. 391-401.
(4) V. A. Ioffe, L. V. Dmitrieva, Z. N. Zonn et G. A. Rump, *Magn. Resonance Relat. Phenomena*, Proc. Cong., 1971, p. 759-761.

Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. nº 9 (C. N. R. S.),
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cédex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diagramme* Ta-S *à haute température et l'étude des propriétés électriques des sulfures de tantale.* Note (*) de Mme **Nicole Dherbomez**, MM. **Jean-Pierre Delmaire** et **Henri Le Brusq**, présentée par M. Georges Champetier.

Notre précédente étude ([1]) de l'équilibre et de la non-stœchiométrie des sulfures de tantale en fonction de la pression de soufre ne permet pas d'explorer complètement le diagramme tantale-soufre.

En effet l'intervalle des pressions de soufre effectivement réalisées et mesurables (de 10^{-1} à $10^{-7,5}$ atm à 1000°C) est relativement restreint et seules peuvent être étudiées la phase 1 *s*-TaS_2 stœchiométrique et une partie du domaine de la phase non stœchiométrique 3 *s*-$Ta_{1+x}S_2$. A 1000°C la composition de cette phase en équilibre avec la pression de soufre la plus faible ($10^{-7,5}$ atm) correspond à la formule $Ta_{1,17}S_2$.

Pour atteindre des compositions plus riches en tantale, il est nécessaire de recourir à la technique classique d'analyse cristallographique d'échantillons préparés par voie solide, sous vide, en tubes scellés de silice (mélange de 1 *s*-TaS_2 stœchiométrique et tantale métallique).

Les résultats obtenus par ces deux techniques sont résumés dans la figure 1.

Trois sulfures existent dans l'échelle décroissante des compositions :

— 1 *s*-TaS_2 stœchiométrique, stable de $P_{S_2} = 10^{-1}$ à $10^{-2,65}$ atm.

— 3 *s*-$Ta_{1+x}S_2$ non stœchiométrique dont la composition varie de $Ta_{1,09}S_2$ pour $P_{S_2} = 10^{-2,65}$ atm à $Ta_{1,18}S_2$ obtenu en tube scellé (la pression de soufre correspondante est inférieure à $10^{-7,5}$ atm. et ne peut être mesurée).

— 2 *s*-$Ta_{1+x}S_2$ étudié uniquement en tubes scellés, homogène de $Ta_{1,30}S_2$ à $Ta_{1,74}S_2$. Cette limite inférieure de composition est déterminée par l'apparition des raies de l'oxyde Ta_2O_5 provenant d'une réaction du tantale métallique et de la silice impossible à éviter même en isolant les produits solides de la silice par une feuille d'or.

La structure de ces trois phases a été déterminée par Jellinek ([2]). Bien que les diagrammes de rayons X soient très différents, leurs structures sont très voisines. Elles sont caractérisées par des empilements de plans parallèles dont les sites cristallographiques sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers.

Trois sortes de plans sont à distinguer :

— plans A avec des sites occupés par des ions tantale;

— plans B avec des sites occupés par des ions soufre;

— plans C dont une partie des sites sont occupés par des ions tantale.

La période ABCBA où le plan C est complètement vide représente la structure du sulfure stœchiométrique 1 *s*-TaS_2.

Les phases 2 *s* et 3 *s* sont caractérisées par le même motif ABCBA répété deux ou trois fois, chaque plan subissant une certaine rotation ou translation; les plans C sont alors partiellement remplis par des ions tantale.

Nous avons confirmé la nature du défaut responsable de l'écart à la stœchiométrie en mesurant en fonction de la composition, la densité de la phase 3 *s* à partir d'échantillons préparés à 1000°C en équilibre avec une pression de soufre donnée puis trempés. La densité mesurée (d = 7,55 pour S/Ta = 1,84 à d = 8,0 pour S/Ta = 1,71) correspond à la densité calculée dans l'hypothèse de lacunes métalliques ($Ta_{2-x}S_2$) ou d'un excès de tantale ($Ta_{1+x}S_2$).

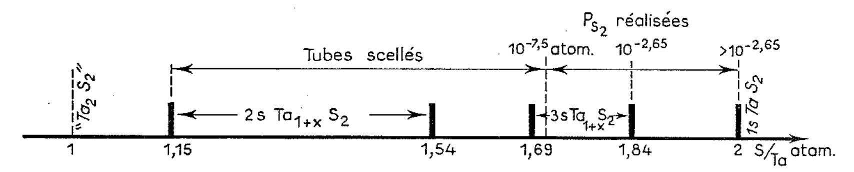


Fig. 1. — Diagramme du système tantale-soufre à 1000°C.
Les domaines de composition explorés par chacune des deux techniques employées sont représentés sur la figure.

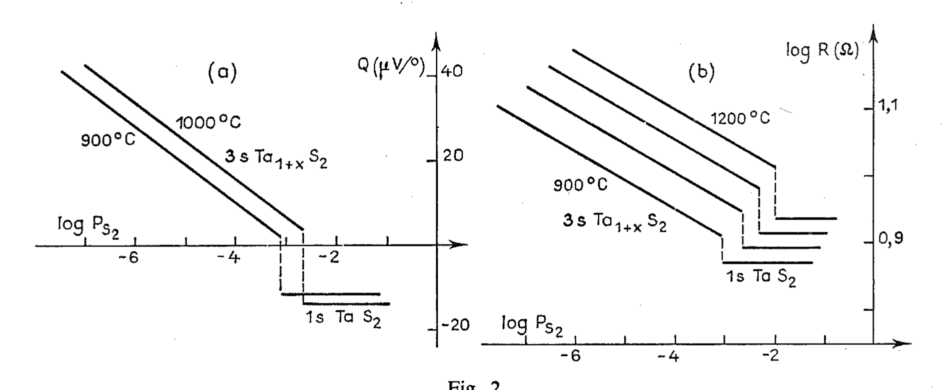


Fig. 2.
(*a*) Variations isothermes de l'effet Seebeck d'un pellicule de sulfure en fonction de la pression partielle de soufre.
(*b*) Variations isothermes de la résistance électrique en fonction de la pression de soufre.

Cette ressemblance entre les trois sulfures est également retrouvée par les variations des propriétés électriques (résistance-effet Seebeck des phases 1 *s*-TaS_2 et 3 *s*-$Ta_{1+x}S_2$ (3) (*fig.* 2). Ces sulfures présentent une conduction métallique avec un coefficient de température faible (1/500 pour 3 *s*-$Ta_{1+x}S_2$ et 1/1000 pour 1 *s*-TaS_2). A température constante, la phase 1 *s*-TaS_2 possède une résistance constante en fonction de la pression partielle de soufre, résultat en accord avec sa rigoureuse stœchiométrie, et la phase 3 *s*-$Ta_{1+x}S_2$ présente une conduction de type *p* (*fig.* 2) caractéristique de lacunes métalliques (4). La formule $Ta_{1+x}S_2$ doit alors être considérée comme une formule lacunaire en métal par rapport au composé défini hypothétique Ta_2S_2 qui correspondrait à des plans C totalement remplis d'ions tantale.

La phase 3 *s*-$Ta_{1+x}S_2$ a un effet Seebeck positif de type *p* tandis que celui de 1 *s*-TaS_2 est constant et négatif (*fig.* 2). Cependant les courbes de variations isothermes de la résistance électrique et de l'effet Seebeck pour ces deux phases en fonction de la composition sont très régulières (*fig.* 3) ce qui montre que le principal facteur agissant sur les propriétés électriques est le remplissage des plans C.

Il n'a pas été possible d'étudier de la même manière la phase 2 s-$Ta_{1+x}S_2$ obtenue uniquement en tubes scellés mais il est vraisemblable que ses propriétés électriques sont très proches de celles de 1 s-TaS_2 et 3 s-$Ta_{1+x}S_2$.

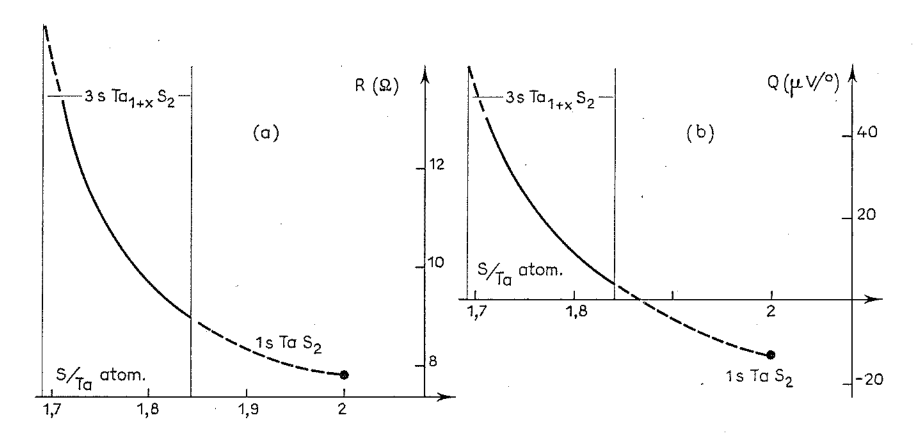


Fig. 3. — Variations isothermes de la résistance électrique (*a*) et de l'effet Seebeck (*b*) d'une pellicule de sulfure en fonction de la composition chimique, à 1000°C.

Le sulfure stœchiométrique 1 s-TaS_2 est le plus conducteur du système Ta-S. Ce qui montre qu'il n'est pas constitué d'ions Ta^{4+}, mais d'un mélange d'ions de valence supérieure Ta^{5+} et de valence inférieure sans doute Ta^{2+} : hypothèse étayée par la variation très régulière des propriétés électriques des phases 1 s-TaS_2 et 3 s-$Ta_{1+x}S_2$ en fonction de la composition (*fig.* 3).

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) H. Le Brusq et J. P. Delmaire, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1449.
(2) F. Jellinek, *Arkiv. F. Kemi*, 20, 1963, p. 447.
(3) J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1973, p. 879.
(4) F. A. Kroger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, 3, p. 307, Academic Press, New York, 1956.

Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction du phénylglyoxylate de menthyle par les réactifs organomagnésiens*. Note (*) de M. **Daniel Cabaret** ([1]), présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réduction du phénylglyoxylate de menthyle par les chlorures d'isobutyl- et de tertiobutyl-magnésium obéit à la règle de Prelog. L'addition de ce dernier réactif sur le phénylglyoxylate de menthyle conduit à l'α-tertio butyl-mandelate de menthyle de configuration R également en accord avec la règle de Prelog, contrairement à ce que rapportent des résultats anciens.

L'induction asymétrique obtenue par addition de réactifs achiraux sur des cétoesters chiraux a été beaucoup étudiée [([2]), ([3a])]. On constate qu'à de rares exceptions près ([4]) la règle de Prelog ([5]) permet de prévoir le sens de l'attaque du réactif nucléophile sur ces composés. C'est, par exemple, le cas lors de la réduction par $LiAlH_4$ et $NaBH_4$ ([3b]), ainsi que lors de l'addition des réactifs organomagnésiens ([3c]) sur le phénylglyoxylate de menthyle. Mais à notre connaissance, la réduction par les réactifs organomagnésiens de ce phénylglyoxylate n'a jamais été effectuée, aussi avons-nous voulu vérifier si l'orientation de l'attaque de l'hydrogène réducteur dans cette réaction suit également cette règle.

Le phénylglyoxylate de menthyle I *a* ([6]) réduit par $LiAlH_4$ à 0° conduit au composé II avec un rendement optique de 7 à 10 % [([7]), ([8])] (réaction 1).

I: O=C(ϕ)–C(=O)–O–R

$LiAlH_4$, H_2O → II
H–C–C–MgX, H_2O → II + III

II: HO, H, ϕ, C=O, OR

III: HO, ϕ, C=O, OR, H–C–C

a) R = menthyl = (CH$_3$)$_2$CH, CH$_3$, H

b) R = H

Réaction 1

Les deux diastéréoisomères II *a* ainsi obtenus peuvent être dosés par RMN en utilisant les signaux des protons benzyliques ([8]) et par CPV sur une colonne de « Carbowax 20 M » ([9]). Par ces deux méthodes, on sait que dans l'isomère majoritaire le carbone benzylique a la configuration R (tel qu'il est représenté dans le schéma).

L'action d'organomagnésiens réducteurs sur I *a* conduit au produit de réduction II *a* et au produit d'addition III *a*. L'ensemble des résultats figure dans le tableau.

D'après les résultats exposés dans le tableau, nous remarquons :

1° que les réactifs organomagnésiens, comme l'hydrure conduisent à un produit de réduction II de configuration R. L'orientation de l'attaque suit donc la règle de Prélog;

TABLEAU

Réduction du phénylglyoxylate de menthyle a 0°, hydrolyse après 2 h.

Réactif réducteur	$LiAlH_4$	Isobutyl-MgCl	Isobutyl-MgCl	Tertiobutyl-MgCl
Rapport molaire réducteur/I......	1/1	2/1	2/1	2/1
Sens de l'addition................	Directe (*)	Directe (*)	Inverse (**)	Directe (*)
% des produits obtenus I-II-III...	10-90-0	15-30-55	14-30-56	20-15-65
Configuration de II..............	R	R	R	R
Rendement optique CPV-RMN...	10-11	15-14	10-10	2 à 3-3

(*) Céto-ester additionné à la solution magnésienne.
(**) Solution magnésienne additionnée à la solution de céto-ester.

2° que la taille du transporteur d'hydrure a une influence sur le rendement optique de la réduction : l'hydrogène réducteur du chlorure d'isobutylmagnésium, porté par un carbone tertiaire, est plus sélectif que l'hydrogène du chlorure de tertiobutylmagnésium porté par un carbone primaire. Ce résultat indique que le chlorure d'isobutylmagnésium est plus sensible à l'action répulsive du groupement menthyle, inducteur d'asymétrie, que le chlorure de tertiobutylmagnésium. Nous avons déjà fait une observation qu'on peut rapprocher de ce résultat lors de la réduction de la tertiobutyl-4 cyclohexanone par les mêmes organomagnésiens ([10]), l'attaque axiale étant plus défavorisée pour le magnésien isobutylique que pour le magnésien tertiobutylique;

3° que la valeur de l'induction asymétrique n'est pas la même pour l'addition directe, c'est-à-dire en présence d'un excès d'organomagnésien, que pour l'addition inverse. Dans ce dernier cas, on peut attribuer ce résultat à la complexation de l'organomagnésien avec l'alcoolate de magnésium formé dans la réaction. Or une telle complexation modifie le réactif organomagnésien ([11]), il n'est donc pas étonnant que l'induction asymétrique devienne différente.

Enfin, à la lumière du présent travail, nous pouvons examiner un résultat déjà ancien de Mc Kenzie ([12]). Mc Kenzie par action de l'iodure de tertiobutylmagnésium sur le phénylglyoxylate de menthyle I *a*, après saponification décrit avoir obtenu un acide de pouvoir rotatoire négatif auquel il a attribué la structure III *b* $\left[H{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-} = (CH_3)_3C{-} \right]$.
Comme il a été montré par ailleurs que l'acide de pouvoir rotatoire négatif a la configuration S ([13]); d'après ce résultat l'addition de l'iodure de tertiobutylmagnésium ne suivrait pas la règle de Prélog ([3d]). Le présent travail montre que l'acide de Mc Kenzie est certainement un mélange d'acide de réduction II *b* et d'acide d'addition III *b*. Pour cette raison, nous avons également isolé l'acide III *b* (avec un faible rendement), or cet acide possède un pouvoir rotatoire positif et possède donc la configuration R ([14]).

En conclusion, l'addition, ainsi que la réduction du phénylglyoxylate de menthyle par le chlorure de tertiobutylmagnésium obéit à la règle de Prélog.

(*) Séance du 13 juin 1973.
([1]) Ce travail fait partie de ma thèse de Doctorat d'État enregistrée au C. N. R. S. sous le n° A.O. 5988.
([2]) J. MATHIEU et J. WEILL-RAYNAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1211.
([3]) J. D. MORRISON et H. S. MOSHER, *Asymmetric Organic Reactions*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971, chap. II; (*a*) p. 50; (*b*) p. 70 et références citées; (*c*) p. 74-79 et références citées; (*d*) p. 69.

(4) J. A. Berson et M. A. Greenbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6456; S. Yamaguchi, J. A. Dale et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3174.

(5) V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 308 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 987.

(6) K. Matsumoto et K. Harada, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1956.

(7) V. Prelog, M. Wilhem, D. Bruce Bright, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 221.

(8) A. Horeau, H. B. Kagan et J. P. Vigneron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3795.

(9) A. Horeau, J. P. Guetté et R. Wiedman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3513.

(10) D. Cabaret, G. Chauvière et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4457.

(11) G. Chauvière et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 765; M. S. Singer, R. M. Salinger et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3821.

(12) A. Mc Kenzie, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 356.

(13) K. Shingu, S. Hogishita et M. Nakagawa, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4371.

(14) On peut penser que le produit de réduction II *b* ($[\alpha]_D^{25}$-145,8°, méthanol) (15) est responsable de la rotation observée par Mc Kenzie.

(15) A. W. Ingersoll, S. H. Babcock et F. B. Burns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 411.

Groupe de Recherches n° 12,
C. N. R. S.,
B. P. n° 28,
2, *rue Henri-Dunant*,
94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse des phényl-3 amino-4 cinnolines.*

Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des halogénures d'aryldiazonium sur l'α-formylphénylacétonitrile en milieu hydroalcoolique, permet de préparer les arylhydrazones du phénylglyoxolonitrile de structure E. Ces dérivés sont ensuite cyclisés par le chlorure d'aluminium en phényl-3 amino-4 cinnolines diversement substituées.

L'analogie structurale des arylhydrazones du phénylglyoxolonitrile **1** et des arylamino-3 phényl-2 propène nitriles **2** nous a suggéré une synthèse possible des phényl-3 amino-4 cinnolines **3** à partir de **1**, en utilisant la méthode employée avec M. Le Moine ([1]) pour préparer les phényl-3 amino-4 quinoléines **4**.

Seule la structure *trans* des composés **2** permettant la cyclisation, nous avons dû mettre au point une méthode de préparation donnant avec de bons rendements les arylhydrazones E **1**.

Les arylglyoxolonitriles réagissent avec les arylhydrazines en donnant un mélange des dérivés Z et E de séparation difficile. De plus ces nitriles, ainsi que certaines arylhydrazines, sont des composés de synthèse délicate.

Wislicenus et Riethmuller ([2]), en 1923, par condensation du chlorure de benzènediazonium avec l'α-formyl β-naphtylacétonitrile, selon les conditions de la réaction de Japp-Klingemann, n'ont observé que la formation d'une seule phénylhydrazone.

$$\beta.C_{10}H_7-CH\begin{cases}CN\\CHO\end{cases} + C_6H_5.N{=}N.Cl \xrightarrow{H_2O} \beta.C_{10}H_7-C\begin{cases}CN\\N-NH-\Phi\end{cases} + HCOOH + HCl$$

T. K. Walker ([3]) en condensant le sulfate de benzène diazonium avec le phénylcyanacétate d'éthyle, n'obtient aussi qu'une seule phénylhydrazone.

$$\Phi-CH\begin{cases}CN\\COOEt\end{cases} + \Phi.N{=}N.SO_4H \xrightarrow{H_2O} \Phi-C\begin{cases}CN\\N-NH.\Phi\end{cases} + H.COOEt + H_2SO_4$$

L'α-formylphénylacétonitrile étant un produit facilement accessible (4) nous l'avons condensé selon la méthode de Wislicenus avec un certain nombre d'halogénures de diazonium.

$$\Phi-CH\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CHO \end{matrix} + Ar-N=N.X \xrightarrow{H_2O} \Phi-C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown\!\!\diagdown N-NH.Ar \end{matrix} + HCOOH$$

Nous n'obtenons, dans chaque réaction, qu'une seule arylhydrazone de structure stéréochimique indéterminée. Pour lever cette indétermination, nous avons tenté la même réaction avec l'α-formylphénylacétate d'éthyle :

$$\Phi-CH\begin{matrix} \diagup COOEt \\ \diagdown CHO \end{matrix} + \Phi-N=N.Cl \xrightarrow{H_2O} \Phi-C\begin{matrix} \diagup COOEt \\ \diagdown\!\!\diagdown N-NH-\Phi \end{matrix} + HCOOH$$

$$\Phi-C\begin{matrix} \diagup COOEt \\ \diagdown\!\!\diagdown N-NH-\Phi \end{matrix} \quad (C_{16}H_{16}O_2N_2;\ Rdt\,90\,\%;\ F_{K\ddot{o}f}\,90°;\ \nu_{NH}=3\,247\,cm^{-1}).$$

L'étude du spectre RMN (5) de la phénylhydrazone formée (le proton du NH, très chélaté, résonne à $12,4.10^{-6}$), et la comparaison de ses constantes physiques avec celles d'un échantillon authentique préparé à partir de phénylglyoxolate d'éthyle, nous permettent de lui attribuer une structure « E ».

Par analogie nous admettons pour les arylhydrazones **1** préparées à partir de l'α-formylphénylacétonitrile, une structure semblable que confirme la cyclisation en amino-4 cinnolines **3**.

Tableau I

$$\Phi-C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown\!\!\diagdown N-NH-Ar \end{matrix}$$

Ar	Formule brute	Rdt (%)	$F_{Köfler}$ (°C)	ν_{CN}	ν_{NH}	RMN (5) proton du NH
C_6H_5—	$C_{14}H_{11}N_3$	97	149-150	2 218	3 240	8,8
p-CH_3—C_6H_4—	$C_{15}H_{13}N_3$	91	123-124	2 215	3 255	8,7
α-naphtyl—	$C_{18}H_{13}N_3$	92	138	2 210	3 315	8,9
β-naphtyl—	$C_{18}H_{13}N_3$	90	173	2 220	3 240	9,10
p-Cl—C_6H_4—	$C_{14}H_{10}N_3Cl$	Quant.	166	2 210	3 258	8,70
p-Br—C_6H_4	$C_{14}H_{10}N_3Br$	92	171	2 215	3 260	8,75
di-$Cl_{2,4}$—C_6H_3	$C_{14}H_9N_3Cl_2$	95	130	2 215	3 295	9,10
di-$Cl_{3,4}$—C_6H_3	$C_{14}H_9N_3Cl_2$	83	186	2 210	3 265	10,3 (*)
di-$Cl_{3,5}$—C_6H_3	$C_{15}H_9N_3Cl_2$	Quant.	197	2 212	3 270	10,3 (*)
p-MeO—C_6H_4	$C_{15}H_{13}N_3O$	80	134	2 215	3 230	8,85
p-EtO—C_6H_4	$C_{16}H_{15}N_3O$	85	144	2 205	3 258	8,89
o-HO_2C—C_6H_4	$C_{15}H_{11}N_3O_2$	79	260	2 210	3 200	-
p-HO_2C—C_6H_4	$C_{15}H_{11}N_3O_2$	90	>260 (subl.)	2 210	3 260	-
p-HO_3S—C_6H_4	$C_{14}H_{11}N_3O_3S$	60	>280 (subl.)	2 220	3 258	-

(*) Tous les spectres RMN ont été enregistrés dans $CDCl_3$, à l'exception des composés marqués d'un astérisque qui, insolubles dans ce solvant, ont été mis en solution dans le tétrahydrofuranne.

Les arylhydrazones **1** obtenues sont rassemblées dans le tableau I.

Les arylhydrazones **1** ainsi préparées ont été ensuite cyclisées par chauffage à l'ébullition de leur solution toluénique en présence de chlorure d'aluminium durant 1 h. Pour que la réaction soit aussi complète que possible, nous avons utilisé, après plusieurs essais, 4 moles de chlorure d'aluminium pour une mole d'arylhydrazone. Les cyclisations sont alors généralement quantitatives.

Le produit de cyclisation est repris par l'acide chlorhydrique 2 N à 0°. Le mélange est ensuite porté à l'ébullition, la couche toluénique décantée. La solution aqueuse contenant le chlorhydrate d'amino-4 cinnoline est reprise par la soude 2 N. La base libérée précipite et après filtration, lavage et recristallisation dans l'alcool, on isole les amino-4 cinnolines **3**.

Nous avons tenté la cyclisation des arylhydrazones **1** où : Ar = C_6H_5, *p*-CH_3—C_6H_4, α-$C_{10}H_7$, β-$C_{10}H_7$, *p*-ClC_6H_4, 2.4-$Cl_2C_6H_3$, 3.4-$Cl_2C_6H_3$, 3.5-$Cl_2C_6H_3$.

Les cinnolines obtenues sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

R	Formule brute	Rdt (%)	$F_{Köfler}$ (°C)	Infrarouge ν_{NH_2}
H.	$C_{14}H_{11}N_3$	95	238	3 482, 3 310
CH_3-6.	$C_{15}N_{13}H_3$	90	250	3 470, 3 300
Cl-6.	$C_{14}H_{10}N_3Cl$	Quant.	280	3 480, 3 305
Cl_2-6.8.	$C_{14}H_9N_3Cl_2$	(**)	> 280 (subl.)	3 490, 3 350
Cl_2-6.7.	$C_{14}H_9N_3Cl_2$	(**)	> 280 (subl.)	3 480, 3 300
Cl_2-5.7.	$C_{14}H_9N_3Cl_2$	(**)	> 280 (subl.)	3 460, 3 350
Benzo-5.6.	$C_{18}H_{13}N_3$	80	155	3 380, 3 300
Benzo-7.8.	$C_{18}H_{13}N_3$	85	> 280	3 480, 3 320

(*) La chloro-6 amino-4 phényl-3 cinnoline peut être isolée sous forme de chlorhydrate insoluble en milieu chlorhydrique; F > 280°; $\nu_{NH_3^+} = 2\,710$.

(**) Dans le cas des dichloro arylhydrazones, la cyclisation ne se fait qu'avec un faible rendement, et les cinnolines formées n'ont été identifiées que par spectrographie infrarouge.

Cette réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse des amino-3 cinnolines; nous l'étendons actuellement à des nitriles α-aldéhydiques aromatiques et hétérocycliques.

Les analyses centésimales (Rhône-Poulenc et M. Dorme) des produits décrits sont en bon accord avec les pourcentages théoriques.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés par M[lle] Hidrio, sur le Spectrographe « Perkin-Elmer 257 » de l'Équipe de Recherche 14.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) M. LAMANT et M. LE MOINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2150-2154.
(2) W. WISLICENUS et H. RIETHMULLER, *Liebigs Annalen*, 436, 1924, p. 82-88.
(3) T. K. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1622-1625.
(4) M. LAMANT et M. LE MOINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1144-1147.
(5) Les spectres RMN ont été enregistrés par MM. M. Joucla et J. Delaunay sur le « Varian T 60 » (Référence interne TMS) de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse organique,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'oxo-4 butanoates de méthyle.* Note (*) de MM. **Jacques Brunet**, **Daniel Paquer** et **Philippe Rioult**, présentée par M. Henri Normant.

Pour la préparation des esters γ-cétoniques R—CO—$(CH_2)_2$—CO_2CH_3 à partir du chloro-4 oxo-4 butanoate de méthyle, il est préférable d'utiliser les magnésiens lorsque R est ramifié et les cadmiens dans le cas contraire. Ce travail a été entrepris dans le but de préparer une série d'esters γ-cétoniques 4 qui est ensuite soumise à l'action de H_2S; les composés sulfurés obtenus feront l'objet d'une communication ultérieure.

La réaction d'un organométallique sur un chlorure d'acide est connue. Cason [(2), (3)] compare l'action des magnésien **2** et cadmien **3** (pour lesquels R = butyle) sur les ω-(chlorocarbonyl) esters **1**.

Les meilleurs rendements en γ-oxo-esters **4** sont fournis par **3**; les magnésiens **2** plus réactifs conduisent aux hydroxy-esters **5** par addition d'une seconde molécule de **2** sur **4** (4). Cason ne met pas en évidence les lactones qui proviendraient de la cyclisation de **5**. Pour notre part, nous étudions la réactivité dans l'éther des magnésiens RM_gX **2** et des cadmiens RCdCl **3** sur **1** ($n = 2$) à la température ambiante. Avec **2**, le γ-oxo-ester **4** attendu est isolé, sauf dans le cas où R est un méthyle; le rendement en **4** augmente avec l'encombrement de R. Le phénomène inverse est constaté avec **3**, la quantité de cétone **4** obtenue est d'autant plus élevée que le groupement R est plus petit.

Cl(O=)C—$(CH_2)n$—CO_2CH_3 **1**

↓ **2** ou **3**

R(O=)C—$(CH_2)n$—CO_2CH_3 **4**

Addition | Réduction

[R—C(R)(OH)—$(CH_2)n$—CO_2CH_3 **5** n=2] [R—C(H)(OH)—$(CH_2)n$—CO_2CH_3 **6** n=2]

→ CH_3OH

7 **8**

A côté des esters **4** recherchés, nous séparons par CPV divers produits résultant de réactions secondaires. Lorsque le radical R du magnésien **2** est un petit groupement alkyle non ramifié, l'alcool tertiaire **5** se forme aux dépens de **4**. Cet alcool non isolé se lactonise en dialkyl-5,5 oxolannone-2 **7** avec un rendement qui décroît lorsque la taille

de R augmente. Pour un radical R de taille supérieure, ramifié ou non, et dont le carbone β porte un hydrogène, on observe la réduction de la cétone **4** par transfert d'un ion hydrure. L'alcool secondaire **6** se lactonise après hydrolyse pour donner **8**. La quantité de lactone **8** obtenue croît avec l'encombrement de R. Nous confirmons ce résultat en choisissant le bromure de néopentyl-magnésium **2** *g* ne possédant pas d'hydrogène sur le carbone β et constatons l'absence de lactone **8** dans le mélange :

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-Mg-Br \qquad \textbf{2}g$$

$$R_1O-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-OCH_3 \qquad \textbf{9 à 11}$$

En plus de ces lactones **7** ou **8**, nous isolons divers succinates de formules **9** à **11**. Leur structure est vérifiée par synthèse et examen de leur spectre de RMN. Leur présence dans le mélange réactionnel peut s'expliquer par l'attaque du chlorure d'acide **1** :

— par l'ion méthylate libéré au moment de la lactonisation des hydroxy-4 butanoates de méthyle **5** ou **6** (**9**, $R_1 = CH_3$);

— par l'ion alcoolate RO^- résultant de l'oxydation du magnésien **2** (**10**, $R_1 = R$);

— par l'oxyde d'éthyle comme le suggèrent Whitmore et Wheeler [5] (**11**, $R_1 = C_2H_5$).

TABLEAU

Pourcentages relatifs des produits de la réaction des magnésiens 2 *(ou des cadmiens* 3*) sur* 1 *déterminés par CPV*

	[a]	[b]	[c]	Succinates **9** à **11**
(*a*) $R = CH_3—$	0 (82)	53 [1775]	-	47 (18)
(*b*) $R = CH_3—CH_2—$	27 (80)	44 [1770]	-	29 (20)
(*c*) $R = CH_3—(CH_2)_2—$	20 (42)	25 [1770]	-	55 (58)
(*d*) $R = CH_3—(CH_2)_5—$	22 (26)	-	5 [1775]	73 (74)
(*e*) $R = (CH_3)_2CH—$	40 (29)	-	8 [1780]	52 (71)
(*f*) $R = CH_3—C(CH_3)_2—$	50 (32)	-	25 (6) [1780]	25 (62)
(*g*) $R = CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—$	75 (0)	-	-	25 (100)
(*h*) R = cyclopentyl—	4 (21)	-	40 (1775)	56 (79)

([a]) R–CO–CH₂–CH₂–CO–OMe : **4**

([b]) lactone (R, R) : **7** [ν_{CO} cm^{-1}]

([c]) lactone (H, R) : **8** [ν_{CO} cm^{-1}]

La réaction des cadmiens **3**, voisine de celle des magnésiens **2**, est plus sélective du fait de la moindre réactivité de **3** vis-à-vis de la fonction carbonyle de **4**. Le choix de **3** permet d'éviter la formation des hydroxyesters **5** ou **6**, et par conséquent des lactones **7** ou **8**; des quantités non négligeables de succinates sont toutefois obtenues.

L'examen du tableau qui rassemble les résultats précédents, montre qu'il est préférable d'utiliser les magnésiens pour préparer les esters γ-cétoniques **4** lorsque R est ramifié et les cadmiens dans le cas contraire.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — 1° *Condensation des organomagnésiens* **2** *sur* **1**. — Dans un ballon de 100 cm^3 contenant 0,05 mole de chlorure d'acide **1** ([1]) dissous dans 10 cm^3 d'éther, on verse lentement 50 cm^3 d'une solution éthérée 1,2 M de **2**. Une fois l'addition terminée, l'agitation est poursuivie pendant 30 mn, puis le mélange est hydrolysé par une solution aqueuse de NH_4Cl. Après extraction à l'éther, séchage et concentration, les différents produits **4** et **7** à **11** sont séparés par CPV. On utilise une colonne à 25 % de « Carbowax 20 M » sur support W *aw* 45/60 de 6 m.

2° *Condensation des organocadmiens* **3** *sur* **1**. — Le cadmien **3** est préparé par addition d'une solution de 0,06 mole de magnésien **2** dans l'éther à une suspension de 0,03 mole de chlorure de cadmium dans l'éther. La condensation proprement dite de **3** sur **1** ainsi que la séparation des produits de la réaction se font dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe précédent. Les produits isolés sont incolores; les pourcentages respectifs sont déterminés par CPV et rassemblés dans le tableau.

(*) Séance du 25 juin 1973.

([1]) J. CASON, *Organic Synthesis*, 25, 1945, p. 19.
([2]) J. CASON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2078.
([3]) J. CASON et K. W. KRAUS, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1768, 1772 et 1779.
([4]) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of monometallic substances*, New-York, Prentice-Hall, Inc., 1954, p. 709.
([5]) F. C. WHITMORE et W. R. WHEELER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2899.

E. R. A. 391,
Département de Chimie,
U. E. R. de Sciences de Caen,
esplanade de la Paix
14032 *Caen-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par photolyse par éclairs des espèces transitoires formées lors de la décomposition photochimique de la diazoanthrone.* Note (*) de MM. **Paul Bourlet, Pascal Devolder, Jean-Pierre Marteel** et **Pierre Goudmand,** présentée par M. Paul Laffitte.

La photolyse par éclairs de solutions dégazées ou non de la diazoanthrone I, de bianthronyle V ou de cyclohexyl-10 anthrone VI permet l'observation de quelques radicaux dont le radical anthronyle III.

L'apparente complexité des résultats concernant la photochimie de I peut cependant être interprétée par le schéma réactionnel proposé.

La photochimie de la diazoanthrone I a été longuement étudiée par G. Cauquis et G. Reverdy [1]. Ces auteurs impliquent dans leur mécanisme réactionnel deux espèces ntermédiaires : le carbène anthronylidène II et le radical anthronyle III :

Afin de confirmer le mécanisme proposé, nous avons suivi la décomposition photochimique de I et de ses photoproduits V et VI en utilisant la technique de la photolyse par éclairs (P. E.).

1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — 1° *Appareillage. Mode opératoire :*

— Produits : I, V, VI ont été fournis par G. Cauquis et G. Reverdy. Les solvants sont de qualité « pour spectroscopie » (« Merck » ou « Prolabo »).

— Appareillage : l'appareil de P. E. a été décrit [6]. Nous ne rappellerons ici que ses caractéristiques principales : durée de l'éclair photolytique, mesurée à $1/e$, de 10 µs pour une énergie de 400 J; retard variable de 5 µs à 16 ms.

Les spectres d'absorption sont enregistrés avec un spectrographe à prisme « Hilger et Watts ».

Les solutions sont dégazées par une série de cycles condensation à 77 K suivie de pompage.

2° *Solutions dégazées :*

a. Diazoanthrone I. — La P. E. d'une solution soigneusement désaérée de I dans le cyclohexane conduit à l'observation de deux bandes d'absorption transitoire (B. A. T.) : l'une, intense avec un maximum situé à 352 nm, l'autre, de faible intensité autour de 425 nm. Dans d'autres solvants (méthanol, benzène, paraffine liquide) la position des B. A. T. varie peu (*fig.* 1). La durée de vie de l'absorption transitoire située à 352 nm est d'environ 100 μs.

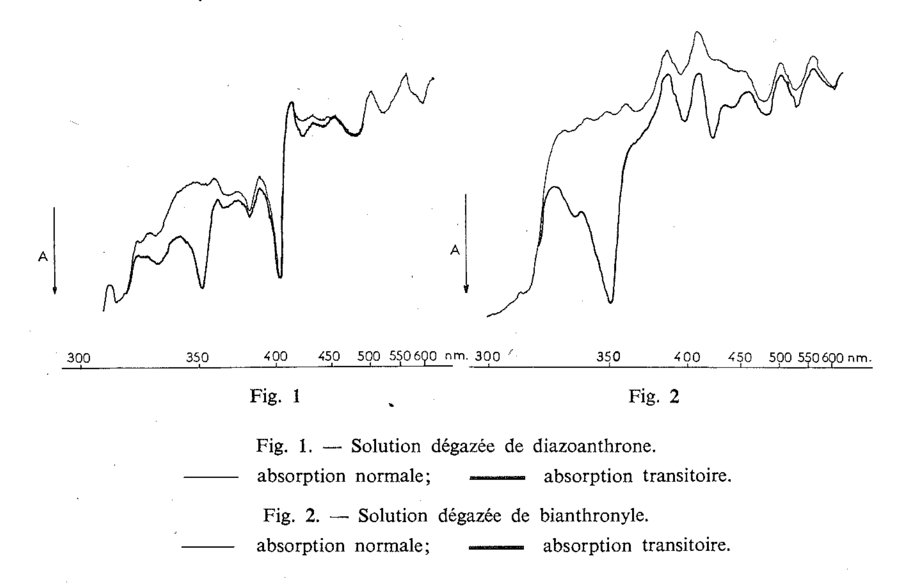


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Solution dégazée de diazoanthrone.
——— absorption normale; ▬▬▬ absorption transitoire.

Fig. 2. — Solution dégazée de bianthronyle.
——— absorption normale; ▬▬▬ absorption transitoire.

On peut suivre la disparition progressive de I en fonction du nombre d'éclairs reçus par la solution grâce à la diminution des B. A. normales situées à 381 et 403 nm : on constate ainsi que, après totale élimination de I, d'une part les B. A. T. persistent d'autre part la B. A. T. à 352 nm s'élargit.

b. Bianthronyle V. — La P. E. de V permet l'observation de deux B. A. T. similaires à celles de I (toutefois, la B. A. T. à 425 nm est plus large que dans le cas précédent, ce qui peut s'expliquer par l'absence d'absorption normale de V dans cette région) (*fig.* 2). La durée de vie de l'A. T. à 352 nm est supérieure à 1 ms.

*c. Cyclohexyl-*10 *anthrone VI.* — On observe deux B. A. T. dont l'aspect est différent; l'une, intense vers 310-360 nm, l'autre d'intensité plus faible est située autour de 500-550 nm (*fig.* 3).

Ces résultats indiquent que V et VI jouent un rôle dans le maintien d'une A. T. après totale élimination de I.

Remarque. — Ce rôle est indirectement confirmé par une expérience de P. E. sélective : pour ce faire, on filtre la lumière photolytique ($\lambda > 325$ nm), ce qui élimine pratiquement l'absorption de lumière par V et VI. Dans ces conditions, V et VI ne donnent lieu qu'à des B. A. T. très faibles; au contraire pour I, on observe une diminution simultanée des B. A. T. et des B. A. normales.

3° *Solutions non dégazées :*

a. En présence d'air ou en solution saturée en oxygène, la P. E. de I conduit également à l'observation de deux B. A. T. situées à 352 et 425 nm. A la différence d'une solution dégazée, on constate (comme dans la P. E. sélective) une évolution parallèle des B. A. T. et des B. A. normales.

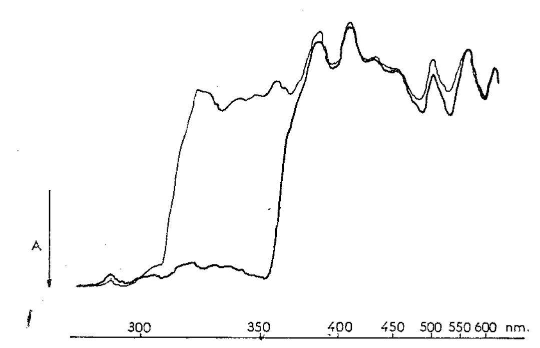


Fig. 3. — Solution dégazée de cyclohexyl-10 anthrone.
—— absorption normale; ━━ absorption transitoire.

b. Les solutions non dégazées de V présentent les mêmes B. A. T. que les solutions dégazées et avec une durée de vie du même ordre (> 1 ms).

c. Pour VI, au contraire, il n'y a plus aucune absorption transitoire.

2. DISCUSSION. — L'extrême similitude des spectres d'absorption transitoire observés avec I et V nous avait conduits à attribuer ces spectres au radical anthronyle III ([2]). Cependant, des mesures de durée de vie de l'A. T. effectuées depuis lors, nous amènent à préciser cette interprétation : en effet, la durée de vie de l'A. T. à 352 nm est beaucoup plus longue avec V qu'avec I.

1° Solution non dégazée (ou saturée en oxygène) de I : Dans ces conditions, le produit prédominant de photolyse est IV (jusqu'à 98 %) ([3]). L'A. T. est donc causée par le radical III ([7]).

2° Solution dégazée ou non de V : L'A. T., de longue durée de vie ($\sim$ 1 ms), est attribuée ici à un radical III *bis* de structure électronique très voisine de celle de III en raison de la similitude des B. A. T.

3° En solution soigneusement dégazée de I, V se forme en quantité notable ([1]). L'A. T. est alors due à III en début de photolyse (I $\rightarrow$ II $\rightarrow$ III), puis à III *bis* en fin de photolyse (V $\rightarrow$ III *bis*).

Ceci permet d'expliquer le maintien d'une A. T. quand I a disparu (V $\rightarrow$ III *bis*) et *a contrario*, la disparition de cette même A. T. quand on filtre la lumière (P. E. sélective).

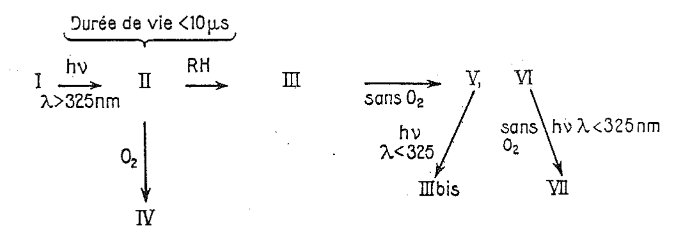
4° Enfin, l'A. T. obtenue dans les solutions dégazées de VI est très voisine de celles observées à partir d'anthrone [4] ou de benzophénone [5]. Par analogie, nous l'attribuons à un radical de type cétyle suivant (VII)

OH

H C_6H_{11}

(une interprétation analogue pour V n'a pas été retenue car les B. A. T. existent également en milieu oxygéné).

En conclusion, nous proposons le schéma réactionnel suivant qui rend compte de l'ensemble des résultats



(*) Séance du 25 juin 1973.
(1) G. Cauquis et G. Reverdy, *Tetrahed. Lett.*, 1967, p. 1493-1497.
(2) P. Bourlet, P. Devolder et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1161.
(3) N. Filipescu et J. W. Pavlik, *J. Chem. Soc.*, C, 1970, p. 1851.
(4) N. Kanamaru et S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 1355.
(5) G. Porter et F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1686.
(6) J. Marteel, *Thèse* 3e *cycle*, Lille, 1970.
(7) II est exclu pour deux raisons :
— importance de la durée de vie de l'A. T. (~ 100 μs), ce qui est très improbable pour un carbène;
— unicité de la cinétique de décroissance de cette A. T.

Laboratoire de Physicochimie
des États excités et des Radicaux libres.
Centre de Spectrochimie,
U. E. R. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'évolution spatiale des réactions d'oxydation et de combustion au moyen de récepteurs photoélectriques d'image et d'une méthode thermométrique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Sawerysyn, Hervé Tourbez, Michel Bridoux** et **Michel Lucquin,** transmise par M. Paul Laffitte.

Les clichés cinématographiques obtenus grâce à l'emploi d'un tube intensificateur d'image, ainsi que les enregistrements thermométriques réalisés simultanément sur le diamètre vertical du réacteur, montrent le rôle des courants de convection libre sur le comportement des phénomènes d'oxydation et de combustion de « basse température », quand ils sont conduits en système statique non agité.

Les réactions d'oxydation et de combustion mettent en jeu divers processus de transfert de chaleur et de matière qui, dans des conditions non agitées, peuvent jouer un rôle important sur leur cinétique globale et rendre peu significatif l'établissement d'un mécanisme purement chimique. Une étude systématique de l'évolution spatiale de ces réactions s'impose donc pour éviter toute erreur grossière d'interprétation. Le présent travail est consacré à l'étude de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion

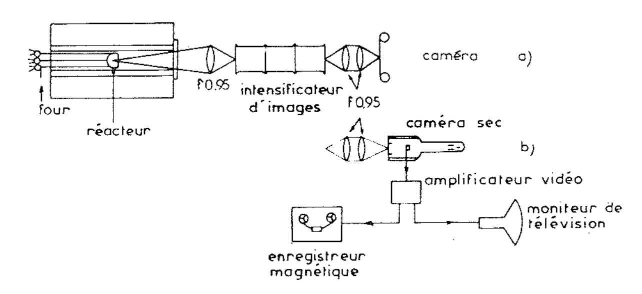


Fig. 1. — Tube intensificateur d'image à trois étages couplé à une caméra (*a*), à un tube de télévision « Vidicon S. E. C. » (*b*).

de « basse température » observés en système statique non agité : il s'agit de la réaction lente, des flammes froides périodiques et des flammes normales de stades multiples (FN_2 et FN_3). Conjointement à une méthode thermométrique, nous proposons l'emploi d'une nouvelle méthode d'observation et d'enregistrement de ces phénomènes basée sur l'émission lumineuse qui les accompagne (*fig.* 1).

Les phénomènes étudiés présentent en général une luminance trop faible pour être analysés par les techniques de cinématographie classiques quand la résolution temporelle doit être de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. C'est la raison pour laquelle le phénomène lumineux est focalisé sur la photocathode d'un tube intensificateur d'image à trois étages possédant un gain en luminance de l'ordre de 3.10^4. L'écran fluorescent de sortie du tube, qui reproduit les caractéristiques photométriques et géométriques de l'image primaire, est couplé optiquement à une caméra (*fig.* 1, *a*) au moyen de deux objectifs (50 mm, F/0,95) montés tête-bêche. Le gain du tube intensificateur d'image est tel qu'il permet de réduire le temps d'exposition photographique d'un facteur 200

environ. Quand les phénomènes lumineux sont de très faible intensité, l'image apparaissant sur l'écran fluorescent est focalisée sur la photocathode d'un tube analyseur de télévision très sensible (Vidicon S. E. C.). L'image peut alors être observée visuellement sur un moniteur ou mise en mémoire sur bande magnétique (*fig.* 1, *b*).

L'évolution spatiale de la température est suivie sur le diamètre vertical du réacteur (*fig.* 2) à l'aide de trois couples thermoélectriques chromel-alumel [1] constitués de fils de 80 μ de diamètre. Le couple central peut être déplacé le long de l'axe horizontal du réacteur. Les combustibles utilisés sont l'isobutane et le propane.

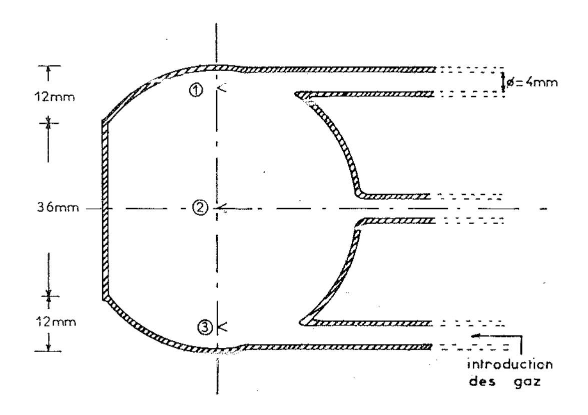


Fig. 2. — Réacteur.

Dans le domaine de réaction lente, la réaction atteint son élévation maximale de température au centre du réacteur. Quand on élève la pression initiale P, on constate que la zone de réactivité maximale se déplace progressivement du centre vers le sommet, mettant ainsi en évidence l'apparition de transferts de chaleur et de matière par convection libre (*fig.* 3). En fin de réaction, le pic d'arrêt se manifeste par une soudaine illumination de la zone réactionnelle (*fig.* 5, planche I) confirmant son caractère essentiellement homogène. A la limite des domaines de réaction lente et des flammes froides, la réaction se répartit principalement dans la moitié supérieure du réacteur.

Dans le domaine des flammes froides, chaque flamme prend naissance au sommet du réacteur, se propage plus ou moins vers la partie inférieure, puis son sens de propagation s'inverse et elle disparaît (*fig.* 6, planche I). Cette propagation peut se traduire

Explication de la Planche

Fig. 5. — Clichés cinématographiques de l'émission lumineuse accompagnant la réaction lente (RL) à son maximum (cliché 1) et en fin de réaction, au moment du pic d'arrêt (PA) (cliché 2).

Fig. 6. — Clichés cinématographiques correspondant à la première flamme froide (FF) observée à 314°C pour un mélange isobutane-oxygène; P = 335 Torr.

Fig. 7. — Clichés cinématographiques correspondant à une flamme normale de second stade (FN_2). Mélange isobutane-oxygène 1/1; T = 314°C; P = 536 Torr.

Fig. 8. — Clichés cinématographiques correspondant aux deux derniers stades d'une flamme normale de troisième stade (FN_3). Mélange propane-oxygène 1/1; T = 290°C; P = 487 Torr.

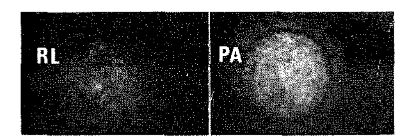


Fig. 5

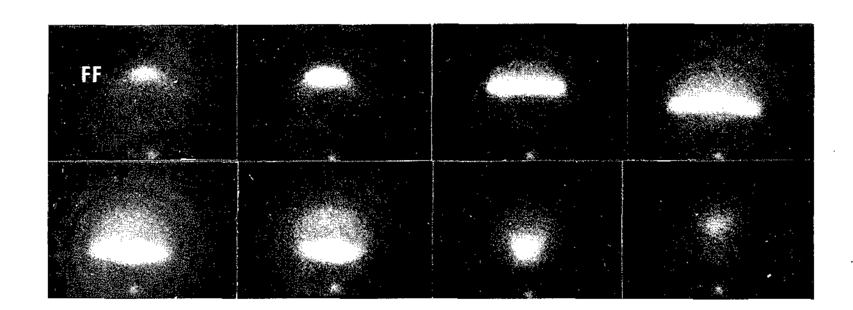


Fig. 6

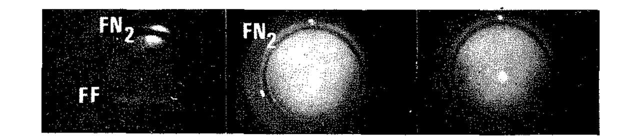


Fig. 7

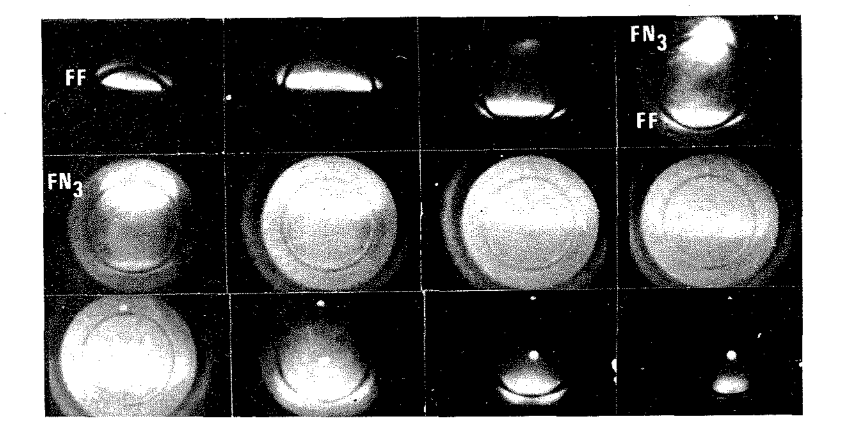


Fig. 8

sur les enregistrements thermométriques réalisés au sommet du réacteur (*fig.* 4) par un dédoublement de l'effet thermique engendré par la flamme. Ce dédoublement a été également observé par d'autres auteurs ([2]). L'évolution spatiale des flammes froides ne peut s'interpréter qu'en supposant l'existence de courants de convection libre dans le

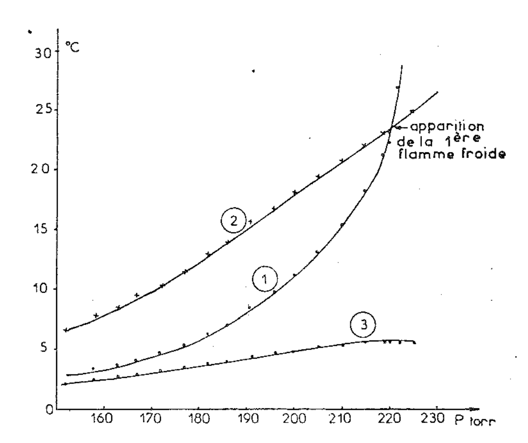


Fig. 3. — Élévation maximale de température de la réaction lente en fonction de la pression initiale, au sommet (1), au centre (2), et au bas du réacteur (3).
Mélange isobutane-oxygène 1/1; T = 314°C.

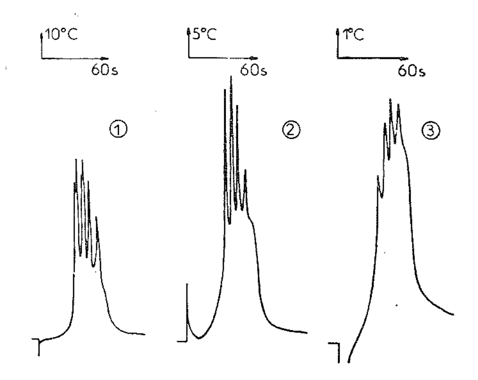


Fig. 4. — Évolution thermique de quatre flammes froides enregistrées simultanément au sommet (1), au centre (2), au bas (3) du réacteur.
Mélange isobutane-oxygène 1/1; T = 314°C; P = 335 Torr.

réacteur. Nos résultats sont incompatibles avec l'hypothèse d'une cinétique hétérogène prépondérante ([3]).

En augmentant la pression, la périodicité des flammes froides s'estompe. Seule la première flamme subsiste et conduit à la formation d'une flamme normale dite de second stade (FN_2). Ces deux stades sont bien séparés sur le premier cliché de la figure 7. La flamme normale de second stade prend également naissance au sommet du réacteur. Elle se caractérise par une luminance très intense. En opérant dans des conditions diffé-

rentes, on peut obtenir une flamme normale dite de troisième stade (FN_3), dont l'évolution des deux derniers stades est illustrée par la figure 8.

En conclusion, l'utilisation des récepteurs photoélectriques d'image rend possible l'observation et l'enregistrement de l'évolution spatiale des phénomènes d'oxydation et de combustion conduits en système statique. Les clichés cinématographiques obtenus grâce à l'emploi d'un tube intensificateur d'image, ainsi que les enregistrements thermométriques réalisés sur le diamètre vertical du réacteur, confirment l'existence de courants de convection libre dans les réactions d'oxydation et de combustion de « basse température » effectuées dans des conditions non agitées [(2), (4)].

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) J. P. Sawerysyn, M. Van de Steene et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2013.

(2) J. F. Griffiths, B. F. Gray et P. Gray, *13th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1971, p. 239.

(3) J. G. Atherton, A. J. Brown, G. A. Luckett et R. T. Pollard, *14th Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, 1972 (à paraître).

(4) A. Melvin, *Comb. and Flame*, 13, 1969, p. 438.

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion,
Laboratoire des Méthodes Spectrochimiques,
Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

SPECTROCHIMIE. — *Spectre infrarouge des nitroprussiates de métaux alcalins.* Note (*) de Mme **Lucia Tosi**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre infrarouge du nitroprussiate de sodium en lumière polarisée a permis de faire l'attribution des vibrations internes de l'anion $Fe(CN)_5NO^{2-}$ [(1) à (4)]. Nous avons décrit récemment le spectre infrarouge de quelques nitroprussiates de métaux divalents à l'état hydraté et anhydre (5). Nous nous proposons ici de montrer le spectre infrarouge des nitroprussiates des métaux alcalins : Li, K, Rb et Cs, bihidratés, monohydratés ou anhydres.

Les composés ont été obtenus par l'intermédiaire du $Ag_2Fe(CN)_5NO$, précipité d'une solution aqueuse du $Na_2Fe(CN)_5NO$ par action du $AgNO_3$, qui, par double décomposition avec le chlorure du métal alcalin, donne le nitroprussiate correspondant (6). De ces complexes, celui de lithium cristallise avec 2,5 molécules d'eau, ceux de rubidium et de potassium avec deux, le complexe de césium étant anhydre. Les complexes de rubidium et potassium, chauffés sous vide à 80°C, perdent une seule molécule d'eau de cristallisation, tandis que celui de lithium devient anhydre. Les spectres des poudres dispersées dans la vaseline ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer », modèle 225. Les données numériques correspondantes, ainsi que celles du nitroprussiate de sodium figurent dans le tableau.

Comme on l'avait observé dans le spectre des nitroprussiates de métaux divalents (6), les spectres des complexes hydratés montrent une bande large et forte centrée à 3 400 cm^{-1}, au lieu de la bande forte et plus fine à 3 547 cm^{-1} du nitroprussiate de sodium, ce qui indique la formation des ponts d'hydrogène. En même temps les bandes dues aux librations de la molécule d'eau, qui, dans le cas du sel de sodium se trouvent à 520 et à 340-380 cm^{-1} (ces dernières ne figurent pas dans le tableau) s'affaiblissent.

A l'exception du complexe de lithium hydraté, le spectre de la région de valence de la liaison CN comprend des bandes bien dédoublées. L'allure du spectre est celle du nitroprussiate de sodium, bien qu'ici la bande de plus basse fréquence — qui est la plus intense et correspond à la vibration de type E dans le sel de sodium (1) — soit formée de trois pics bien séparés. D'autre part, les fréquences de vibration de valence des groupes CN, MC et FeCN diminuent à mesure que le potentiel d'ionisation du cation externe décroît ou à mesure que diminue son électronégativité comme cela avait déjà été observé pour les nitroprussiates des métaux divalents (5). Quant à la bande de vibration du NO, son contour varie et son maximum apparent change de fréquence suivant l'intensité relative des pivotements qui y sont superposés [(4), (5)].

Dans la région de vibration de valence du FeN et de déformation du FeNO, on peut observer dans certains cas l'apparition de trois bandes au lieu de deux, comme pour les métaux divalents. Nous avons montré récemment (7) un dédoublement de la bande FeN du nitroprussiate de sodium par le champ de corrélation, en même temps qu'une superposition de la bande de type E du FeNO avec la composante FeN de plus haute fréquence. On peut donc supposer que, lorsque ces spectres montrent trois bandes, celle qui se trouve à plus haute fréquence correspond à la déformation du FeNO et les deux autres au dédoublement de la bande FeN. En fait, la bande à plus haute fréquence est celle qui

TABLEAU

Spectre infrarouge des nitroprussiates des métaux alcalins

Li		Na		K		Rb			Attribution
2,5 H_2O	Anhydre	2 H_2O	Anhydre	2 H_2O	H_2O	2 H_2O	H_2O	Cs	C_{4v}
3 680 ép	–	3 626 F	–	3 640 F	3 610 M	3 620 F	3 640 ép	–	OH
–	–	–	–	–	–	3 560 ép	3 580 ép	–	»
–	–	3 547 F	–	3 510 f	–	3 500 f	3 500 ép	–	»
3 400 F, l	–	–	–	3 480 F, l	3 420 M	3 440 F, l	3 440 F	–	»
2 173 M	2 190 ép	2 173 F	2 173 ép	2 163 f	2 160 M	2 158 M	2 158 ép	2 154 f	$(CN)_{ax}$ (A_1)
–	2 185 M	2 161 M	2 160 ép	2 158 ép	–	2 153 M	2 153 M	2 150 ép	$(CN)_{éq}$ (A_1)
–	2 170 F	2 156 M	2 155 ép	2 155 M	2 155 ép	2 148 F	2 148 ép	2 146 M	$(CN)_{éq}$ (B_1)
–	2 163 F	–	–	2 152 F	2 145 F	2 145 F	2 145 F	2 139 F	
2 156 F	2 155 F	2 143 F	2 145 F	2 148 F	2 138 ép	2 140 F	2 140 F	2 135 F	$(CN)_{éq}$ (E)
–	–	–	–	2 138 F	2 135 F	2 133 F	2 130 F	2 132 F	
1 960 F, l	1 950 F, l	1 942 F, l	1 920 F, l	1 950 F, l	1 937 F, l	1 934 F, l	1 930 F, l	1 950 F	NO (A_1)
–	–	–	–	–	–	–	1 900 F	–	»
–	–	–	–	1 640 ép	1 640 f	1 654 f	1 680 f	–	
1 630 F, l	–	1 616 F	–	1 625 M	1 620 f	1 620 M	1 650 f	–	NOH
1 607 F	–	–	–	1 605 ép	1 603 f	1 605 M	1 615 f	–	
663 M	664 M	663 F	664 F	662 M	660 F	662 ép	–	663 F	FeNO (E)
–	–	–	–	658 F	–	658 F	652 F	658 F	FeN (A_1)
655 M	649 M	652 M	652 ép	652 ép	642 M	648 M	648 F	648 F	»
550 M, l	–	518 F, l	–	540 f, l	–	610 f	–	–	H_2O
500 f	525 F, l	498 f	502 f	499 f	504 f	500 f	502 f	500 f	$(FeCN)_{ax}$ (E)
470 ép	474 F	466 f	462 f	458 f	459 f	457 f	458 f	454 f	$(FeC)_{ax}$ (A_1)
460 ép	460 F	432 F	431 F	432 M	438 ép	436 f	437 f	431 M	$(FeCN)_{éq}$ (E)
445 M	440 ép	424 F	–	424 F	425 ép	420 ép	420 ép	427 M	$(FeC)_{éq}$ (E)
425 M	430 ép	418 ép	416 F	410 F	412 F	410 F	410 F	418 ép	$(FeC)_{éq}$ (A_1)
410 ép	415 ép	410 ép	410 ép	395 f	–	386 ép	386 ép	404 F	$(FeCN)_{éq}$ (E)

F : forte; M : moyenne; f : faible; l : large; ép. : épaulement.

se déplace le plus, en passant des nitroprussiates des métaux alcalins aux métaux divalents (de 662-664 cm^{-1} à 667-670 cm^{-1}) (5). Cet accroissement de la fréquence de la vibration de déformation du FeNO s'explique, car le groupe NO est positif [sa charge est de +0,3 dans le sel de sodium (8)] et que la déformation de ce groupe le rapproche du cation externe.

Les résultats de ces deux séries de composés indiquent, contrairement à ce qui a été suggéré récemment (9), que le cation externe polarise le ligand CN qui entre dans sa sphère de coordination. Pour les métaux de transition, étant donné leur charge plus élevée et leur plus grande électronégativité, la fréquence CN augmente de 20 à 40 cm^{-1} par rapport à celle du sel de lithium, qui est la plus élevée dans la série des métaux alcalins. Ceci, comme nous l'avons signalé en (5), indique une certaine covalence σ. Dans le cas des métaux alcalins où l'on peut, en principe, considérer les liaisons purement ioniques, la variation du rayon cationique (qui va de 0,69 Å pour le Li^+ à 1,69 Å pour le Cs^+) devient plus importante.

Il faut, d'autre part, remarquer que, de tous les complexes étudiés, celui de sodium est le seul où les molécules d'eau sont pratiquement libres [(4), (10)], ce qui se manifeste clairement dans le spectre de la région de vibration de valence du OH et de libration de la molécule d'eau. Ce comportement singulier du nitroprussiate de sodium est dû au fait que les positions d'équilibre des groupes CN dans la maille sont fonction de la charge du cation externe, de son électronégativité et du rayon ionique. Si les groupes CN sont trop rapprochés du cation (cas des métaux bivalents et du Li^+, avec rayon ionique inférieur à 0,78 Å) ou si le cation externe est trop encombrant (à partir du K^+ avec rayon ionique de 1,33 Å) des liaisons hydrogène s'établissent entre les groupes CN et les molécules d'eau. Le cation Cs^+ étant trop grand il n'y a pas de place pour accommoder les molécules d'eau et le complexe est anhydre.

(*) Séance du 18 juin 1973.

(1) L. Tosi, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 1313.
(2) A. Sabatini, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1756.
(3) J. B. Bates et R. K. Khana, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 1376.
(4) L. Tosi, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1675.
(5) L. Tosi, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 439.
(6) Nous devons ces préparations à Mme Françoise Branly.
(7) L. Tosi, *Spectrochim. Acta*, 29 A, 1973, p. 353.
(8) P. T. Manoharan et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3340.
(9) A. N. Garg et P. S. Goel, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1344.
(10) M. Holzbecher et O. Knop, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1413.

Département de Recherches physiques,
Laboratoire associé au C. N. R. S. nº 71,
Université Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Comportement hydrodynamique de l'α-poly (acide-L-glutamique) en dilution isoionique.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo** et M. **Alain Domard**, présentée par M. Georges Champetier.

INTRODUCTION. — Les polyélectrolytes en solution diluée et en absence d'électrolyte présentent un comportement hydrodynamique très particulier. Différentes études ont été réalisées plus spécialement sur les carboxyméthylcelluloses ([1]) ou des lignosulfonates ([2]); différents facteurs interviennent vraisemblablement simultanément au cours des dilutions nécessaires à la détermination de la viscosité intrinsèque ([3]) : modification des dimensions moléculaires, des interactions intermoléculaires, etc. Une méthode pour contrôler la force ionique du milieu au cours des dilutions a été proposée par Hermans et Pals ([4]). C'est cette technique que nous avons adoptée dans ce travail pour étudier l'influence du taux de neutralisation et de la force ionique du solvant sur la viscosité intrinsèque de l'α-poly (acide-L-glutamique).

1. ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ INTRINSÈQUE EN FONCTION DU TAUX DE NEUTRALISATION. — A partir d'une solution de polyacide glutamique à concentration c_m exprimée en équivalent.l^{-1}, on prépare des solutions à taux de neutralisation α variable mais à force ionique constante μ_T imposée par la concentration initiale en polyélectrolyte. En effet on peut écrire :

$$\mu_T = \alpha \Phi c_m + \mu_s = \Phi c_m,$$

Φ est le coefficient d'activité et correspond à la fraction d'ions compensateurs libres; la valeur de Φ dépend du taux de neutralisation et les valeurs obtenues par potentiométrie sur le sel de sodium du polyacide glutamique sont rappelées dans le tableau I ci-dessous ([5]).

TABLEAU I

α	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35
$i = \alpha\Phi$	0	0,049	0,087	0,125	0,155	0,185	0,222	0,25
α	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
$i = \alpha\Phi$	0,295	0,352	0,385	0,405	0,420	0,432	0,442	

μ_s correspond à la contribution de l'électrolyte à additionner au polyélectrolyte dès que $\alpha < 1$ afin d'avoir une force ionique constante μ_T. Le solvant qui sert à effectuer les dilutions est alors du chlorure de sodium à la force ionique μ_T.

Pour chaque valeur du degré de neutralisation, on détermine graphiquement la valeur de la viscosité intrinsèque en représentant η_{sp}/c en fonction de c. On obtient une variation linéaire selon une loi du type

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

qui permet de déduire $[\eta]$ et k', la constante de Huggins.

Nous avons étudié deux solutions de PLGA à concentration $c_m = 2.10^{-3}$ et 5.10^{-3} équiv.l^{-1}. Le polymère est un échantillon « Pilot » et a une masse moyenne viscosimétrique de 52 000 ($\overline{DP}_V$ = 400) déterminée dans une solution 0,2 M NaCl à pH 7,3 [6].

Les viscosités ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre « FICA » (France) à 25 ± 0,005°C.

Les valeurs de $[\eta]_\alpha$ sont données sur la figure 1. L'allure des courbes correspond à celle obtenue par potentiométrie et qui est reportée sur la même figure [5]. On suit en particulier les transitions agrégats-hélice puis hélice-chaîne étirée. On constate également que la force ionique totale modifie la viscosité intrinsèque pour une densité de charge donnée. La dilution isoionique applicable dès que l'on dispose de la loi de variation $\Phi(\alpha)$ permet de déduire $[\eta]_\alpha$ par extrapolation linéaire, et de ce fait présente un grand intérêt.

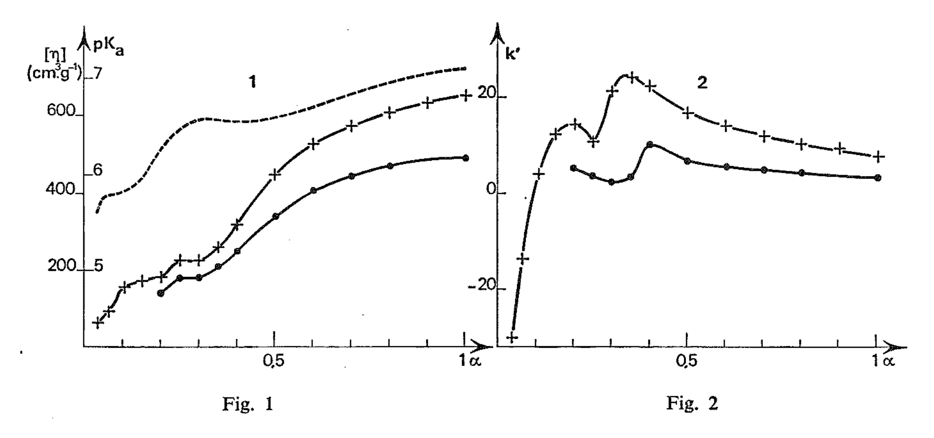


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variation de la viscosité intrinsèque [η] en fonction du degré de neutralisation (α).
PLGA : 5.10^{-3} équiv.l^{-1} (—•—•—•—);
PLGA : 2.10^{-3} équiv.l^{-1} (—+—+—+—);
Variation du pK_a en fonction de (α) (- - - -).

Fig. 2. — Variation de la constante de Huggins (k') en fonction du degré de neutralisation (α).
PLGA : 5.10^{-3} équiv.l^{-1} (—•—•—•—);
PLGA : 2.10^{-3} équiv.l^{-1} (—+—+—+).

La pente des droites obtenues permet de déduire $k'(\alpha)$; les valeurs sont reportées sur la figure 2; il semble que la modification de conformation pour $0,175 < \alpha < 0,45$ soit reflétée par celle de k'; un résultat comparable a été obtenu par Konno et Kaneko [7] lors de l'étude des comportements rhéologiques du PDGA en fonction du pH.

2. Étude de la viscosité en fonction de la force ionique. — Pour un degré de neutralisation de 1 nous avons étudié la variation de la viscosité intrinsèque avec la force ionique en dilution ionique; une solution initiale à concentration $c_m = 2.10^{-3}$ équiv.l^{-1} est placée en présence de quantités croissantes d'électrolyte, ce qui permet d'opérer dans une gamme de forces ioniques : $8,84.10^{-4} < \mu_T < 2.10^{-1}$; avec la même solution initiale diluée par l'eau, on couvre la gamme $8,84.10^{-4} > \mu_T$. Les valeurs obtenues sont données sur la figure 3. On remarque qu'à faible force ionique on obtient une valeur de $[\eta]$ quasi

constante et égale à 800 cm^3/g; puis lorsque la force ionique augmente, dans une représentation $\log[\eta] = f(\log(\mu_T))$, on obtient deux portions de droite de pente :

- 0,32 pour $8{,}84.10^{-4} < \mu_T < 9.10^{-3}$;
- 0,16 pour $10^{-2} < \mu_T < 2.10^{-1}$

avec un comportement singulier correspondant à $\mu_T \sim 10^{-2}$. De la même façon, $k'(\alpha)$ présente une allure particulière; k' diminue rapidement lorsque la force ionique augmente en passant par un minimum pour $\mu_T \sim 10^{-2}$.

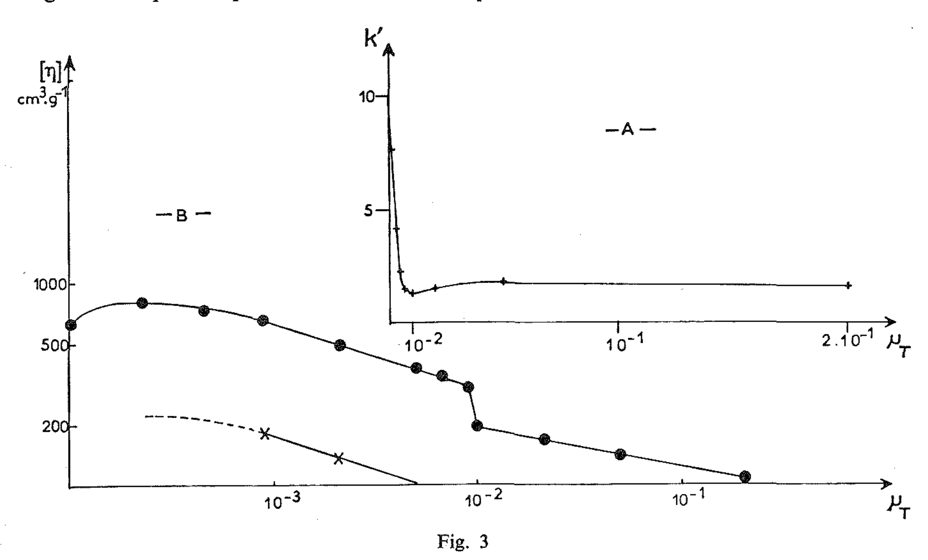


Fig. 3

(A) Variation de la constante de Huggins (k') en fonction de la force ionique μ_T pour $\alpha' = 1$.
(B) Variation de la viscosité intrinsèque [η] en fonction de la force ionique totale μ_T.
$\alpha' = 1$ (—•—•—•—); $\alpha' = 0{,}2$ (—×—×—×).

DISCUSSION. — Des valeurs de viscosité intrinsèque ainsi obtenues à force ionique très faible, on peut essayer de déduire les paramètres moléculaires. Pour cela on peut utiliser un certain nombre de relations dont celle de Kirkwood ([8]) qui présente l'avantage de ne pas faire intervenir le rayon de la chaîne :

$$L^3 = \frac{22{,}5\, m_0}{\pi N}[\eta]\,\mathrm{DPL}_n\,\mathrm{DP},$$

m_0 étant la masse du motif monomère. Les résultats déduits pour L sont portés dans le tableau II ci-dessous où nous les avons comparés avec les dimensions calculées pour différents modèles que l'on peut retenir ([5]) :

TABLEAU II

α	[η] (cm^3/g)	L (Å) calculée	L (Å) expérimentale
0,2	220	Hélice α : 600	860
1	800	Chaîne étirée : 1 440 Polyproline II (3,2) : 1 280 Polyproline I (3,1) : 1 240	1 440

Pour la forme hélice, l'unité de répétition considérée correspond à un tour d'hélice.

Ces valeurs peuvent être comparées avec celles données par la relation de Simha établie pour un cylindre rigide :

$$[\eta] = \frac{2}{3\pi} \mathrm{N}\, a^2 \frac{b}{m_o} \Lambda'(p)$$

en introduisant les paramètres suivants ([5]) :

Hélice α : $a = 16\,\text{Å}$; $b = 1{,}5\,\text{Å}$;

Chaîne étirée : $a = 8\,\text{Å}$; $b = 3{,}6\,\text{Å}$.

On obtient alors pour la forme hélice L = 820 Å et pour la chaîne étirée L = 1 140 Å.

En conclusion, il apparaît que la méthode de dilution isoionique permet de bien caractériser un polyélectrolyte en solution aqueuse. Cette méthode permet un contrôle des qualités du solvant en évitant une variation de la force ionique en cours de dilution. Par étude jusqu'à des forces ioniques très faibles ($\mu_T < 10^{-3}$), on obtient une viscosité intrinsèque qui permet de déduire les dimensions moléculaires en bon accord avec les valeurs calculées.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

([1]) D. A. I. Goring et G. Sitaramaiah, *Polymer.*, 4, 1963, p. 7; C. Pierre, *Thèse de Spécialité*, Grenoble, 1969.
([2]) A. Rezanowich et D. A. I. Goring, *J. Coll. Sci.*, 15, 1960, p. 452.
([3]) T. Kurucsev, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 14, 1964, p. 147.
([4]) D. T. F. Pals et J. J. Hermans, *J. Polym. Sci.*, 3, 1948, p. 897; *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 56.
([5]) M. Rinaudo et A. Domard, *Biopolymers* (à paraître).
([6]) A. Wada, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 409.
([7]) A. Konno et M. Kaneko, *Biopolymers*, 7, 1969, p. 453.
([8]) J. G. Kirkwood et P. Auer, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 281.
([9]) R. Simha, *J. Phys. Chem.*, 44, 1940, p. 25.

Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales,
C. N. R. S.,
Domaine Universitaire, B. P. n° 53,
38041 *Grenoble.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Intérêt de la synthèse de peptides en phase solide et préparation de décapeptides du type* LH-RH. Note (*) de MM. **Pierre Rivaille, Lê Du** et **Gérard Milhaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A propos de l'ornithine [8]-LH-RH, la lysine [8]-LH-RH et la D, L-chlorophénylalanine [5]-LH-RH, la stratégie des contrôles de la synthèse peptidique en phase solide et de l'isolement des produits à l'état pur est décrite.

La synthèse de polypeptides en phase solide est l'objet de critiques sévères de la part de certains tenants de la synthèse peptidique « classique ». Ils prétendent que la technique de Merrifield conduit à préparer des mélanges de polypeptides difficilement séparables et ne donne aucune preuve relative à la structure du produit final.

Nous rapportons :

1° les techniques de contrôle en cours et en fin de synthèse, qui permettent de rejeter les objections précédentes;

2° les avantages de la synthèse en phase solide pour l'étude chez l'homme et chez l'animal de peptides à activité biologique.

Le support solide est la résine benzylhydrylaminée substituée par 0,5 mM de glycine par gramme. L'appareil et les étapes de réaction ont été décrits à propos de la synthèse de la LH-RH (1). Les peptides sont libérés sous forme d'amide terminal après traitement par l'acide fluorhydrique liquide (2).

1. Contrôle de l'élongation de la chaîne peptidique. — Chaque acide aminé est couplé sous forme de dérivé *t*-Boc à l'aide de dicyclohexylcarbodiimide. Le *t*-Boc D, L-chlorophénylalanine a été préparé selon la technique de Schnabel (3).

F 140°. Analyse : $C_{14}H_{18}ClNO_4$, calculé %, C 56,1; H 6,01; Cl 11,82; N 4,68; trouvé %, C 56,2; H 6,2; Cl 11,8; N 4,5.

Le cours de la réaction est suivi par :

a. le test à la ninhydrine qui indique si le résidu aminé terminal est complètement substitué par l'acide aminé suivant;

b. le test à l'acide picrique (4) qui détermine le pourcentage de couplage; après libération de la fonction amine, il permet de déterminer la masse de peptide fixé sur la résine;

c. la dégradation d'Edman effectuée directement sur la résine (5) qui permet d'identifier le dernier acide aminé incoporé et de s'assurer que le peptide s'allonge suivant la séquence prévue;

d. l'hydrolyse en milieu chloropropionique du peptide fixé sur la résine pour contrôler le résultat des tests précédents et permettre l'analyse quantitative des divers acides aminés incorporés dans la chaîne peptidique (analyseur « Beckmann Multichrom »).

2. Isolement du peptide pur. — Après clivage du peptide de la résine à l'aide d'acide fluorhydrique, liquide on procède à :

1° la filtration sur gel « Sephadex G 15 » : les peptides sont séparés à la sortie de la colonne par électrophorèse sous haute tension et identifiés à l'aide des réactions spécifiques des acides aminés qui entrent dans leur composition (réactif d'Ehrlich pour le tryptophane, de Pauly pour l'histidine, de Sagaguchi pour l'arginine);

2° la purification sur résine échangeuse d'ion CM 32 à l'aide d'un gradient linéaire de conductivité à pH constant. Le peptide est repéré comme précédemment. De plus, des échantillons provenant de tubes symétriques de la courbe d'élution sont soumis à l'hydrolyse chlorhydrique 6 N pour s'assurer de l'homogénéité du peptide.

3. CRITÈRES DE PURETÉ DU POLYPEPTIDE COMPORTANT :

a. l'électrophorèse sous haute tension à différents pH;

b. la chromatographie en couche mince dans différents systèmes de solvants;

c. la mesure du pouvoir rotatoire.

4. DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE :

a. par dosage biologique *in vivo* et *in vitro*;

b. par dosage radioimmunologique.

RÉSULTATS :

1. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE, ÉLECTROPHORÈSE ET POUVOIR ROTATOIRE.

Identification de la LH-RH obtenue par synthèse en phase solide (1) :

TABLEAU I

Analyse chromatographique

R_f; couche mince gel-silice (« Merck 5721 »)

Solvants (v/v)	LH-RH phase solide	LH-RH (Hoechst) synthèse classique	Bibliographie	
$CHCl_3/MeOH/AcOH$ 32 %, 19 : 9 : 4	0,54	0,54	0,54 (6)	0,47 (7)
$ButOH/AcOH/Pyr/H_2O$, 4 : 1 : 1 : 2	0,40	0,41	0,41 (6)	0,40 (7)
$CHCl_3/MeOH/NH_3$ 20 %, 12 : 9 : 4	0,48	0,48	0,47 (6)	0,48 (7)

TABLEAU II

Analyse électrophorétique, migration (cm) *et* $[\alpha]_D^{23}$

Tampons	Volts	Durée (mn)	LH-RH phase solide	LH-RH synthèse classique
$HCOOH$ 88 %/$AcOH/H_2O$, 15 : 10 : 75, pH 1,98	4 500	20	10	10,2
$Pyr/AcOH/H_2O$, 10 : 0,4 : 90, pH 6,4	2 500	135	14,8	14,8
$[\alpha]_D^{23}$, 1 % macrocellule	–	–	—50 ± 1	—50 ± 1

2. DONNÉES ANALYTIQUES SUR LES TROIS ANALOGUES DE LA LH-RH :

TABLEAU III

Analyse chromatographique

R_f; couche mince gel-silice « Eastman-Kodak »

Solvants (v/v)	LH-RH	Orn^8-LH-RH	Lys^8-LH-RH	D, L-Cl-Phe^5-LH-RH
$CHCl_3/MeOH/AcOH$ 32 %, 19 : 9 : 4	0,48	0,46	0,44	0,54
$ButOH/ACOH/H_2/AcOEt$, 1 : 1 : 1 : 1	0,31	0,31	0,30	0,39
$CHCl_3/MeOH/NH_3$ 20 %, 12 : 9 : 4	0,16	0,23	0,19	0,23
$ButOH/AcOH/H_2O$, 4 : 1 : 5	0,09	0,08	0,09	0,13
$ButOH/AcOH/pyr/H_2O$, 4 : 1 : 1 : 2	0,35	0,37	0,34	0,44

TABLEAU IV

Analyse électrophorétique, migration (cm) *et* $[\alpha]_D^{23}$

Tampons	Volts	Durée (mn)	Orn[8]-LH-RH	Lys[8]-LH-RH	D, L-Cl-Phe-LH-RH
pH 1,98....................	4 500	15	5,6	5,6	5,6
pH 6,4.....................	2 500	60	7,8	7,8	7,8
$[\alpha]_D^{23}$, AcOH (microcellule)....	–	–	—31,2 ± 0,6	—30,1 ± 0,6	—27,3 ± 0,6

TABLEAU V

Composition en acides aminés (leucine = 1)

	Glu (1)	Gly (2)	His (1)	Pro (1)	Ser (1)	Trp (1)	Tyr (1)		
LH-RH................	1,12	2,0	0,96	1,0	0,90	0,95	0,97	Arg	0,98
Lys[8]-LH-RH...........	1,10	1,96	1,2	1,3	0,60	0,80	0,98	Lys	1,09
Orn[8]-LH-RH...........	1,14	1,98	0,91	1,09	0,91	0,95	1,0	Orn	0,98
D, L-Cl-Phe[5]-LH-PH.....	0,9	2,13	0,77	0,93	0,89	0,82	0	Arg ClPhe	1,2 1,02

Activité biologique chez le Rat. — La LH-RH ou ses analogues sont administrés en milieu gélatineux, par voie intramusculaire, au rat femelle Wistar CF, âgé de 26 jours. Leur activité est étudiée à la fois sur la variation de poids des ovaires et sur leur vascularisation déterminée par comptage de la radioactivité après injection intraveineuse d'hématies autologues marquées au chrome 51. Dans un premier temps, l'activité « LH-RH » de chaque composé a été estimée en utilisant la LH-RH synthétique pure [(1), (8)] comme étalon. Le traitement statistique des données comporte les tests de F et de Student. Le résultat est considéré comme significatif pour $P < 0{,}05$.

TABLEAU VI

Effet LH-RH

Produit	Dose (µg)	Effet LH-RH
LH-RH............................	5	$P < 0{,}05$
Orn[8]-LH-RH........................	5	$P > 0{,}05$
Orn[8]-LH-RH........................	20	$P < 0{,}05$
Orn[8]-LH-PH........................	80	$P < 0{,}05$
D, L-Cl-Phe-LH-RH..................	40, 80, 160, 320	$P > 0{,}05$

L'Orn[8]-LH-RH est active à des doses plus importantes que la LH-RH et la D, L-Cl-Phe[5]-LH-RH n'est pas active. Les rates traitées avec la Lys[8]-LH-RH (5, 20 et 100 µg) n'ont montré aucune hyperémie ovarienne.

Effet antagoniste. — L'administration de D, L-Cl-Phe[5]-LH-RH (40, 80, 160 et 320 µg) 1 h après l'injection de la LH-RH (5 µg), fait disparaître l'effet significatif de ce dernier.

DISCUSSION ET CONCLUSION. — La synthèse peptidique en phase solide permet d'obtenir rapidement :

1° un produit doué d'activité biologique;

2° des peptides de séquence partiellement différentes au cours d'une même synthèse : on introduit dans le vase à réaction deux résines de densité différentes, supports d'enchaînements distincts puis on termine l'élongation commune de la chaîne (9).

Ces avantages ont pour contrepartie la nécessité de contrôler chaque élongation de la chaîne peptidique et d'effectuer une purification poussée des produits finaux. Administrés à l'homme, ils n'ont jamais provoqué de réaction d'intolérances. Certains auteurs ont observé nausées et rubéfaction, avec la TRH (10), la calcitonine humaine et de saumon [(11), (12)] préparées par synthèse classique.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) P. RIVAILLE, A. ROBINSON, M. KAMEN et G. MILHAUD, *Helv. chim. Acta*, 54, 1971, p. 2772.

(2) P. G. PIETTA et G. R. MARSHALL, *Chem. Comm.*, 1970, p. 650.

(3) E. SCHNABEL, *Ann. Chem.*, 702, 1967, p. 188.

(4) B. F. GISIN, *Anal. Chim. Acta*, 58, 1971, p. 248.

(5) H. D. NIALL, Communication personnelle.

(6) H. L. BEYERMAN, H. HINDRIKS, J. HIRT, E. W. B. DE LEER et A. VAN DER WIELE, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 91, 1972, p. 1239.

(7) R. GEIGER, W. KONIG, H. WISSMANN, K. GEISEN et F. ENZMANN, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 45, 1971, p. 767.

(8) G. MILHAUD, P. RIVAILLE, P. GARNIER, J. L. CHAUSSAIN, E. BINET et J. C. JOB, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 1858.

(9) G. W. TREGEAR, Communication au *Symposium international sur la synthèse de peptides*, Madison (U. S. A.), 1973.

(10) R. HALL, J. AMOS, R. GARRY et R. L. BUXTON, *Brit. Med. J.*, 2, 1970, p. 274.

(11) B. LANGER, J. DE SIEBENTHAL, L. BAUD, C. A. BAUD et R. S. MACH, *Ann. Med. Int.*, 122, 1971, p. 149.

(12) N. J. Y. WOODHOUSE, M. REINER, P. BORDIER, D. N. KALER, M. FISCHER, G. V. FOSTER, G. F. JOPLIN, et I. MAC INTYRE, *The Lancet*, I, 1971, p. 1139.

Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Laboratoire des Isotopes,
Faculté de Médecine Saint-Antoine,
27, rue Chaligny,
75012 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des trichloroalcoxytitane sur les acétals.*

Note (*) de MM. **Pierre Mastagli** et **Dominique Gibert**, transmise par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que l'action d'un trichloroalcoxytitane sur un acétal conduit à un monoéther de diol-1.3; la fonction alcool libre est secondaire. Les influences des structures de l'aldéhyde et de l'alcool générateurs de l'acétal sur le cours de la réaction sont étudiées.

C. Gnanadickam ([1]) a observé la formation d'alcoxyalcools en opposant des acétals au chlorure de titane; ainsi, selon lui, le diéthoxy-1.1 éthane conduit à l'éthoxy-3 butanol-1 :

$$CH_3-CH(OEt)_2 \xrightarrow{TiCl_4} CH_3-\underset{\displaystyle OEt}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_2OH$$

Nous avons repris ces travaux et avons remarqué que l'alcool ainsi obtenu fournit, par oxydation chromique, l'éthoxy-4 butanone-2 aisément identifiable par ses spectres infrarouge et RMN facilement interprétables, à la différence de ceux de l'alcoxyalcool. De plus, par hydrogénation catalytique ou chimique de cette cétone, on retrouve l'alcoxyalcool de départ, ce qui infirme l'hypothèse d'une transposition lors de l'oxydation.

En outre, l'éthoxy-3 butanol-1 préparé par réduction de l'éthoxy-3 butyraldéhyde conduit par oxydation à l'éthoxy-3 butyrate d'éthoxy-3 butyle.

Par action du chlorure de titane sur un acétal, on obtient donc un monoéther de diol primaire-secondaire où la fonction alcool libre est secondaire.

$$CH_3-CH(OEt)_2 \xrightarrow{TiCl_4} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OEt$$

Nous avons essayé d'étendre cette réaction à divers types d'acétals dans le double but d'en définir le champ d'application et d'en éclaircir le mécanisme.

La substitution au tétrachlorure de titane dont l'auteur se servait, d'un dérivé trichloroalcoxytitane ($ROTiCl_3$) a permis d'augmenter à la fois le rendement de la réaction et la pureté des produits finaux. Dans la majorité des cas le radical alcoxy porté par le titane est identique à ceux de l'acétal.

A. Acétals symétriques saturés. — On obtient un alcoxyalcool avec un rendement voisin de 85 % :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH-CH\left(O-CH_2-CH<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right)_2$$

$$\xrightarrow[TiCl_3OCH_2CH<^{R}_{R'}]{} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{R\ \ R'}{\underset{/\ \backslash}{C}}-CH_2-OCH<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

la chaîne carbonée provient d'une condensation de type aldolique du radical de l'aldéhyde et de l'alcool de départ.

B. Acétals dissymétriques saturés. — On obtient quatre alcoxyalcools :

$$C_6H_{13}-CH(OEt)_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2OEt & (A) \\ CH_3-CH(OH)-CH(C_5H_{11})(CH_2OEt) & (B) \\ C_6H_{13}-CH(OH)-CH_2-CH_2OEt & (C) \\ C_6H_{13}-CH(OH)-CH(C_5H_{11})(CH_2OEt) & (D) \end{cases}$$

— le radical alcoxy est toujours celui de l'acétal de départ;

— les alcools A et D proviennent respectivement de la condensation des radicaux de l'aldéhyde et de l'alcool de départ;

— les deux autres, B et C, sont issus d'une condensation mixte de ces deux radicaux. Le type B, où le radical léger porte la fonction alcool et le radical lourd l'alcoxy, prédomine toujours au point de supplanter complètement l'autre si les deux radicaux sont suffisamment différents, par exemple éthyle et isobutyle. Le type C n'est jamais décelé qu'en très petite quantité. Ainsi on observera la même structure carbonée pour les alcools à « squelette mixte » issus du diéthoxy-1.1 heptane et du diheptoxy-1.1 éthane.

Pour déterminer la structure des alcoxyalcools obtenus, nous les oxydons par le mélange sulfochromique; les alcoxycétones ainsi obtenues perdent facilement une molécule d'alcool par chauffage en milieu acide : le spectre RMN de la cétone éthylénique résultante est très facilement interprétable.

$$CH_3-CH(OH)-CH(C_5H_{11})(CH_2OEt) \rightarrow CH_3-CO-CH(C_5H_{11})(CH_2OEt) \rightarrow CH_3-CO-C(C_5H_{11})=CH_2$$

C. Acétals issus d'alcools éthyléniques. — A partir du diallyloxy-1.1 méthyl-2 propane, on peut isoler l'allyloxy-1 triméthyl-2.2.4 pentanol-3 (Rdt 30 %).

D. Acétals issus d'alcools secondaires. — Le diisopropoxy-1.1 éthane n'a conduit qu'à l'isopropoxy-4 butanol-2 : le motif isopropylique n'a pas contribué à l'édification d'un squelette carboné.

E. Lorsque l'on oppose un acétal et un trichloroalcoxytitane dont les radicaux alcoxy diffèrent, on obtient dans le cas général un mélange d'alcools inséparables; mais si l'un d'eux porte le radical méthoxy, on aboutit, sans résinification, à deux alcools :

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CH-CH(OMe)_2 + TiCl_3OiBu \\ \text{ou} \\ (CH_3)_2CH-CH(OiBu)_2 + TiCl_3OMe \end{array} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2OiBu \\ + \\ (CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_2-OCH_3 \end{array} \right.$$

Les radicaux alcoxy semblent s'échanger facilement.

A côté des résultats positifs exposés ci-dessus, notons que les acétals d'aldéhydes éthyléniques et les acétals méthyliques ne conduisent qu'à des résines; les acétals du formol demeurent inchangés.

Le mode opératoire est très simple : on ajoute lentement vers 0° et en agitant l'acétal (1 mole) à une solution de dérivé titanique (1 mole) dans 500 cm^3 de CH_2Cl_2. On laisse quelques heures au repos et précipite le tout sur de la glace pilée. On décante, lave à l'eau puis neutralise la couche organique; on extrait éventuellement les phases aqueuses, sèche et distille.

Les acétals conduisent donc à des éthers alcools secondaires; on peut remarquer une certaine sélectivité de la réaction dans le cas des acétals dissymétriques.

Les produits obtenus semblent intéressants notamment comme source de cétones éthyléniques; les travaux en cours semblent indiquer qu'appliquée à des acétals fonctionnels ou à des polyacétals, cette réaction est riche de possibilité.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) C. Gnanadickam, *Thèse*, Paris, 1962.

Institut Catholique,
12, *rue Cassette*, 75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence par RMN de composés ioniques* $BH^+HCl_2^-$ *formés à partir d'amines tertiaires α-acétyléniques* ($B = R—C\equiv C—CH_2—NR'_2$). Note (*) de MM. **Jack Cousseau** et **Lucien Gouin**, présentée par M. Henri Normant.

Les amines tertiaires α-acétyléniques $R—C\equiv C—CH_2—NR'_2$ (1) conduisent facilement sous l'action de HCl gazeux à des composés ioniques $R—C\equiv C—CH_2—NHR_2'^+HCl_2^-$ (3), l'anion dichlorohydrogène (I) étant mis en évidence principalement par RMN. Les paramètres observés permettent d'autre part d'avancer que ces composés (3) se présentent sous la forme de paires d'ions en milieu chloroforme.

Il est connu depuis longtemps [(1), (2), (3)] que certaines amines peuvent conduire, sous l'action des hydracides halogénés HX, à des produits du type « 1 Amine, n HX » où $n > 1$; leur stœchiométrie n'est pas toujours définie, ni leur structure.

Au cours de l'étude que nous avons entreprise sur l'addition de l'acide chlorhydrique à la triple liaison —C≡C— de diverses amines tertiaires α-acétyléniques

$$R-C\equiv C-CH_2-NR'_2 \text{ (1)},$$

nous avons pu isoler des composés liquides répondant à la stœchiométrie

$$R-C\equiv C-CH_2-NR'_2,\ 2\,HCl \text{ (3)}.$$

Ces produits (3) s'obtiennent aisément par passage d'un courant de gaz chlorhydrique sec à température ambiante sur une amine (1), ou sur son chlorhydrate (2) qui se forme intermédiairement et peut alors être pris comme produit de départ.

Nous avons déjà signalé (4) qu'il est possible d'obtenir dans les mêmes conditions, à partir de la triéthylamine, un produit liquide $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl, dont l'étude conjointe par spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) de ^{35}Cl à 77 K et de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton à 27°C nous a permis de proposer la structure $(C_2H_5)_3NH^+HCl_2^-$. Les résultats obtenus font en outre apparaître que dans ce cas l'anion HCl_2^- possède une structure dissymétrique, et que le cation $(C_2H_5)_3NH^+$ et l'anion HCl_2^- sont liés par liaison hydrogène.

L'étude RQN s'est révélée inefficace pour deux des produits acétyléniques (3) (ceux pour lesquels R = H et R' = méthyle d'une part, et R = H et R' = n-propyle d'autre part), et n'a pas été poursuivie en raison de la difficulté à obtenir des solides bien cristallisés à 77 K. Cependant, nous constatons que ces mêmes produits (3), en milieu chloroforme, possèdent dans leurs spectres RMN des caractéristiques tout à fait comparables à celles observées dans le cas de $(C_2H_5)_3NH^+\ HCl_2^-$; en particulier, nous notons dans la région des champs faibles deux signaux, d'intensité égale valant un proton :

— l'un, large, attribuable au site NH^+, pour lequel $\delta \sim 11.10^{-6}$, alors que le signal dû à ce même site apparaît à $\delta \sim 12{,}4.10^{-6}$ dans les spectres des chlorhydrates (2) correspondants :

— l'autre, de type singulet, pour lequel $\delta \sim 8{,}5\text{-}9.10^{-6}$, que l'on peut attribuer à l'anion HCl_2^-.

Le tableau résume ces résultats.

La grande similitude des résultats obtenus, qu'il s'agisse des dérivés de la triéthylamine ou des amines acétyléniques (1), permet de reprendre à propos des composés acéty-

TABLEAU

	δ_{NH^+}		δ_{NH^+}	$\delta_{HCl_2^-}$
$(C_2H_5)_3NH^+Cl^-$	$11,4.10^{-6}$	$(C_2H_5)_3NH^+HCl_2^-$	$10,8.10^{-6}$	$9,6\ .10^{-6}$
Chlorhydrates (2).....	$12,4.10^{-6}$	Composés (3).........	$11\ .10^{-6}$	$8,5\ 9.10^{-6}$

léniques (3) les conclusions déjà émises au sujet de $(C_2H_5)_3NH^+HCl_2^-$: ce sont des composés ioniques, dont l'anion est HCl_2^- sans doute de type dissymétrique. D'autre part, la variation comparable de δ_{NH} selon que l'anion est Cl^- ou HCl_2^- permet également de penser que ces composés (3) se présentent en milieu chloroforme sous la forme de paires d'ions, soit :

$$R-C\equiv C-CH_2-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{R'}{|}}{N}}-H^+\ldots Cl^-\ldots H-Cl$$

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par G. Fraenkel et J. P. Kim ([5]). Ces auteurs ont en effet constaté, dans leurs travaux en RMN sur les sels d'anilinium $C_6H_5NH_3^+X^-$ (X = Cl, Br, I) dissous dans $CDCl_3$, que δ_{NH} est fortement dépendant de l'anion X^- et en déduisent que ces sels se présentent dans ce solvant sous la forme de paires d'ions. Cet argument peut s'appliquer à notre étude, d'autant que le déplacement chimique attribué à l'anion HCl_2^- est, dans notre cas, bien inférieur à celui — δ varie alors de 12,5 à $13,9.10^{-6}$ — noté [([6]), ([7])] pour des sels de tétraalkylammonium $R_4N^+HCl_2^-$ dissous dans l'acétonitrile ou le tétrachloroéthane. On peut en effet envisager que cette liaison cation-anion influence la structure de l'anion HCl_2^-, et que de ce fait la distribution de charge du chlore central « ionique » apporte une contribution importante aux déplacements chimiques dus à la fois à NH^+ et à HCl_2^- ; en outre, les sels d'ammonium quaternaire sont en général entièrement dissociés, y compris dans des solvants tels que le tétrachloroéthane.

L'étude entreprise sur ces sels complexes $R—C\equiv C—CH_2—NHR_2'^+HCl_2^-$ (3) nous a ainsi permis de constater que la formation d'anion dichlorohydrogène (I) HCl_2^- [nomenclature proposée par D. G. Tuck ([6])] est très facile à partir de sels d'ammonium dérivés d'amines tertiaires — une douzaine d'amines (1) a conduit aux résultats signalés ici — et que la RMN permet de détecter aisément cet ion HCl_2^- dont la structure semble fortement influencée par le cation auquel il est lié. Les travaux en cours portent sur l'évolution de ces composés (3) pour aboutir aux produits d'addition de HCl à la triple liaison acétylénique —C≡C—, et sur le rôle joué par l'ion HCl_2^- dans ce processus.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

([1]) D. Mc Intosh et B. Steel, *Proc. Roy. Soc.* (London), 73, 1904, p. 450; 74, 1905, p. 320.
([2]) F. Kaufler et E. Kunz, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 385 et 2482.
([3]) M. S. Kharasch et C. F. Fuchs, *J. Org. Chem.*, 10, 1945, p. 159.
([4]) J. Cousseau, L. Gouin, L. V. Jones, G. Jugie et J. A. S. Smith, *J. Chem. Soc.*, Faraday I (à paraître).
([5]) G. Fraenkel et J. P. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (18), 1966, p. 4203.
([6]) D. G. Tuck, *Prog. Inorg. Chem.*, 9, 1968, p. 161.
([7]) J. S. Martin et F. Y. Fujiwara, *Canad. J. Chem.*, 49, 1971, p. 3071.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Recherches Scientifiques
et Techniques,
49045 *Angers-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ELECTROCHIMIE. — *Étude du transport de matière dans un électrolyte à la surface d'une électrode tournante à disque ou à anneau en présence d'un haut polymère.* Note (*) de MM. **Claude Deslouis, Israël Epelboin, Bernard Tribollet** et **Loïk Viet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent une méthode électrochimique utilisant une électrode tournante à disque ou à anneau qui permet de tester en régime laminaire le caractère non newtonien d'une solution électrolytique qui contient un haut polymère. Cette méthode permet aussi d'étudier l'effet de réduction du frottement qui apparaît en régime turbulent.

Nous nous limitons ici au transport de matière dans un électrolyte en présence d'un composé macromoléculaire pouvant donner au liquide un caractère non newtonien. Un tel liquide obéit à une loi rhéologique de la forme

$$\tau = K\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^n, \quad (1)$$

où τ est la contrainte de cisaillement, $\partial v/\partial y$ la vitesse de cisaillement dans la direction y normale à la paroi, K la consistance du liquide. Le coefficient n dépend de la nature et de la concentration du polymère ajouté dans la solution.

G. S. Hansford et M. Litt ([1]) ont établi par le calcul que le flux de diffusion J (R), en régime laminaire, à la surface d'un disque tournant dans un liquide obéissant à la relation (1) a pour expression

$$J(R) = \Phi(n)\, C_0\, D^{2/3} \,|N|^{-1/3(1+n)}\, R^{(1-n)/3(1+n)}\, \Omega^{1/1+n}, \quad (2)$$

où C_0 est la concentration de l'espèce qui diffuse, D son coefficient de diffusion, R le rayon du disque, Ω la vitesse angulaire, N le rapport du coefficient K à la masse spécifique ρ du liquide. Les valeurs numériques de la fonction $\Phi(n)$ sont données dans ([1]). Dans le cas d'un liquide newtonien, $n = 1$ et $K = \mu$ (μ, viscosité dynamique), le flux est uniforme sur toute la surface du disque et la formule (2) s'identifie à la loi de V. G. Levitch ([2]) :

$$J = 0{,}62\, C_0\, D^{2/3}\, \nu^{-1/6}\, \Omega^{1/2}, \quad (3)$$

où $\nu = \mu/\rho$ est la viscosité cinématique. Comme en général n est voisin de 1, l'exposant de R dans (2) reste faible, de telle sorte que la surface peut être considérée presque uniformément accessible du point de vue de la diffusion.

Certains auteurs ont tenté de vérifier (2), soit en évaluant la perte de poids d'un disque soluble ([1]), soit par une méthode polarographique ([3]). Dans le premier cas, on constate une certaine dispersion des résultats et dans le second une difficulté dans la détermination des courants limites de diffusion.

Nous présentons ici l'étude du transport de matière dans une solution aqueuse de KCl molaire à 25°C rendue non newtonienne par addition de polyoxyéthylène (« Polyox WSR 301,

Union Carbide »), dont la masse molaire est de l'ordre de 4.10^6. Nous mesurons le courant limite i_d de réduction polarographique à la surface d'un disque ou d'un anneau de platine poli, dû à la réduction du couple ferri-ferrocyanure de potassium en concentration équimolaire 10^{-3} M.

En régime laminaire, pour un disque de 5 mm de diamètre et une concentration en polyox variant de 0 à $4\,000.10^{-6}$ en poids, la caractéristique courant-tension (*fig.* 1) présente un palier de diffusion bien défini entre +100 et −700 mV/ECS. Il peut toutefois apparaître vers −200 mV/ECS une vague superposée due à la réduction de l'oxygène résiduel dissous. Celle-ci peut être éliminée par un barbotage prolongé d'argon.

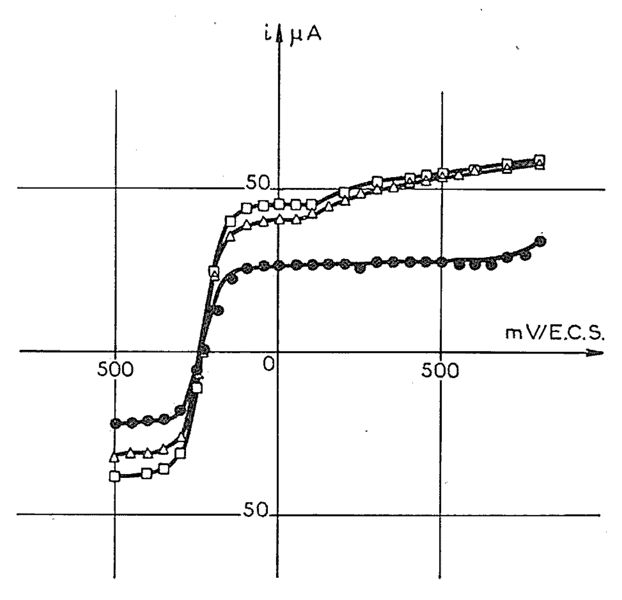


Fig. 1. — Courbes courant-tension à $\Omega = 195$ tr/mn.
□ 0.10^{-6}; △ $1\,000.10^{-6}$; ● $4\,000.10^{-6}$.

En portant les valeurs du courant limite i_d en fonction de $\Omega^{1/2}$, pour différentes concentrations en polymère, on obtient une série de courbes dont l'extrapolation pour une vitesse de rotation nulle passe par l'origine des axes, conformément à l'expression (2). En absence de polymère, on obtient une droite, en accord avec l'expression (3). Dans la représentation $\log i_d - \log \Omega$ (*fig.* 2), les points se placent sur des droites dont la pente est égale d'après (2) à $1/(1+n)$. Les pentes ont été calculées d'après la méthode des moindres carrés avec un intervalle de confiance inférieur à 1 %. Lorsque la concentration augmente de 0 à $4\,000.10^{-6}$, n varie de 1,000 à 0,875. Cette précision sur n montre que la méthode polarographique proposée peut constituer un test du caractère non newtonien d'un électrolyte contenant un haut polymère.

En régime turbulent, on sait [4] que la mise en solution d'une faible quantité de certains hauts polymères produit une réduction notable du frottement hydrodynamique. Or il a été montré récemment [5], dans le cas d'un liquide newtonien, que le flux de diffusion à la

surface d'un anneau tournant de faible épaisseur est proportionnel à la racine cubique du frottement. Une électrode annulaire permet donc, par la mesure du flux en régime turbulent, d'accéder au frottement local.

Dans les conditions polarographiques précitées, nous avons utilisé trois anneaux d'épaisseur 0,1 mm, de diamètre moyen 68,80 et 90 mm, enrobés dans un disque en araldite chargée de diamètre 110 mm. La cellule d'électrolyse, de 50 cm de diamètre, a une capacité de 50 l.

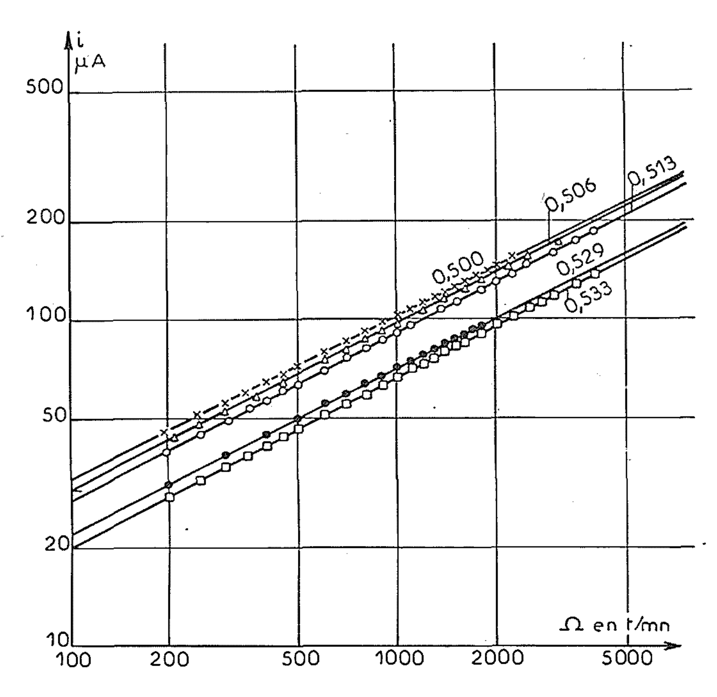


Fig. 2. — Courbes log i_d-log Ω en régime laminaire.
× 0.10^{-6}; △ 333.10^{-6}; ○ $1\,000.10^{-6}$; ● $3\,000.10^{-6}$; □ $4\,000.10^{-6}$.

En régime laminaire et pour de très faibles teneurs en polymère, par exemple 40 et 100.10^{-6}, les variations de n et de K sont négligeables et les courbes $\log i_d - \log \Omega$ ne se distinguent pas de la courbe obtenue en absence de polymère. Pour ces faibles concentrations, le nombre de Reynolds critique Re_c ($Re = \Omega R^2/\nu$), qui marque nettement le passage du régime laminaire au régime turbulent, ne dépend pas de la concentration en polymère. En revanche, ce nombre de Reynolds critique passe de $2,3.10^5$ à $2,6.10^5$ et $2,9.10^5$ quand le diamètre moyen de l'anneau augmente de 68 à 80 et 90 mm.

En régime turbulent, la pente p des courbes $\log i_d - \log \Omega$, en absence de polyox, est plus proche de 0,7 que de la valeur théorique 0,6 qui a été vérifiée pour d'autres conditions électrochimiques ([5]). Cet écart à la valeur théorique en absence de polymère reste faible, et l'on peut, par conséquent, donner un sens à la variation significative de p que l'on observe quand on ajoute une faible quantité de polymère. Pour 40 et 100.10^{-6} en polyox

WSR-301, p est de l'ordre de 0,55. A titre d'exemple, pour une concentration de 40.10^{-6} et pour une vitesse de rotation de 5 500 tr/mn, la réduction du frottement au niveau des trois électrodes annulaires, calculée à partir du rapport des courants limites de diffusion est de l'ordre de 50 %. Ce résultat est en assez bon accord avec les données très dispersées de la littérature [4] relatives à l'effet de ce polymère sur la réduction de la traînée hydrodynamique obtenue dans les écoulements externes, en régime turbulent. L'emploi d'une méthode électrochimique utilisant ce type d'électrode annulaire permet donc d'étudier la réduction locale du frottement en régime turbulent produite par la présence dans l'écoulement d'un composé macromoléculaire.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) G. S. Hansford et M. Litt, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1968, p. 849-864.

(2) V. G. Levitch, *Physico chemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1962.

(3) R. Greif, R. Kappesser et I. Cornet, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 15, 1972, p. 593-597.

(4) J. W. Hoyt, *The effect of additives on fluid friction* (*Winter annual meeting of A. S. M. E.*, Washington, 1971.)

(5) C. Deslouis et M. Keddam, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 16, n° 9, 1973, p. 1763-1776.

Groupe de Recherche
« Physique des Liquides et Électrochimie »
du C. N. R. S.,
associé à l'Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'adsorption chimique du soufre sur le comportement électrochimique de l'argent en milieu nitrate d'argent.* Note (*) de MM. **Roland Rousseau** et **Nisso Barbouth**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude approfondie de la chimisorption du soufre sur les faces de bas indices de l'argent ([1]) réalisée antérieurement dans ce laboratoire a permis de déterminer les données thermodynamiques relatives à ce processus. Nous avons montré récemment dans les systèmes cuivre-soufre ([2]) et or-soufre ([3]) que la présence d'une couche d'adsorption modifie, de façon appréciable, le comportement électrochimique du métal.

Dans le présent travail nous étudions l'influence de l'adsorption du soufre sur le comportement électrochimique de l'argent monocristallin en milieu nitrate d'argent.

Nous avons utilisé de l'argent de titre 99,999 % sous forme de plaquettes monocristallines orientées à ± 1° de l'orientation désirée. Après polissage électrochimique, les échantillons étaient soumis à un traitement de 2 h à 700°C, sous hydrogène purifié par passage à travers une cellule au palladium. Avant l'introduction dans la cellule électrolytique, une partie des échantillons subissait, en outre, un traitement de nature à réaliser sur leur surface une monocouche complète de soufre. Celui-ci consistait à les porter 1 h à 450°C dans un mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène. La composition du mélange $pH_2S/pH_2 = 8.10^{-3}$ était très légèrement inférieure à celle qui donne lieu à la formation du sulfure. On sait que dans de telles conditions, il se forme sur la surface une couche complète d'adsorption que l'on peut détecter en utilisant du soufre radioactif ([4]). Le soufre utilisé pour ces expériences était du soufre marqué au ^{35}S émetteur de rayonnement β^- d'activité spécifique 3 mCi/mg. Pour éviter la contamination à l'air, les échantillons après traitement étaient introduits par l'intermédiaire d'un sas dans une boîte à gants soumise à une circulation permanente d'argon U. Le transfert des échantillons dans la cellule électrolytique s'effectuait ainsi sous atmosphère inerte. Avant utilisation les solutions étaient dégazées à l'argon U. La température de la cellule était maintenue à l'aide d'un thermostat.

TABLEAU I

Argent traité uniquement sous hydrogène pur

Faces de l'argent...	(111)	(100)	(110)	Polycristal
E_{eq}	+0,660	+0,660	+0,661	+0,661
E_0	+0,798	+0,798	+0,799	+0,799

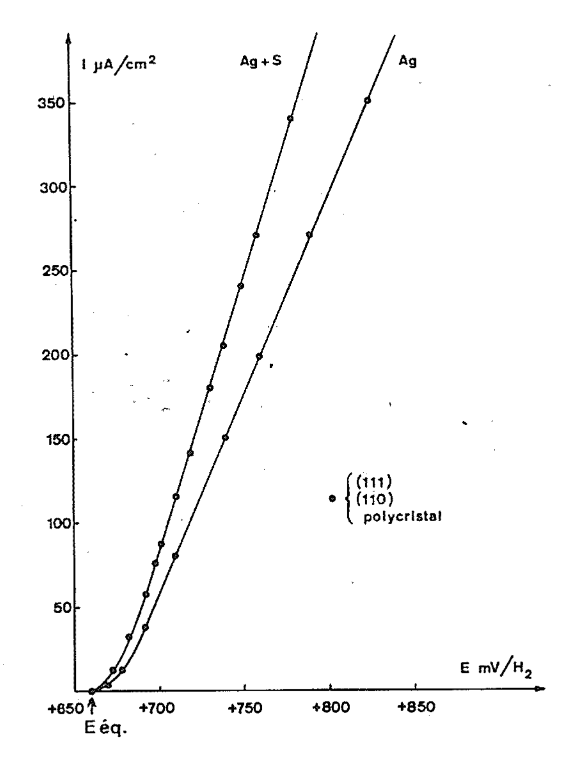
TABLEAU II

Argent-soufre adsorbé

Faces de l'argent...	(111)	(100)	(110)	Polycristal
E_{eq}	+0,660	+0,660	+0,660	+0,660
E_0	+0,798	+0,798	+0,798	+0,798

Les solutions étaient préparées à partir de nitrate d'argent « Merck » de titre 99,8 % et d'eau bidistillée. La concentration adoptée était de 5.10^{-3} M et le pH ajusté à 2,5.

Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence du deuxième type à AgCl (Ag, AgCl/KCl). Nous avons employé une électrode à jonction par pastille poreuse afin d'éviter la diffusion d'ions Cl^- dans la solution de nitrate d'argent. Les tableaux I et II résument les résultats obtenus sur les différentes faces de l'argent et sur



Courbes de polarisation anodique sur les faces (111), (110) et polycristaux d'argent avec et sans soufre chimisorbé.

un polycristal. Les valeurs du potentiel d'équilibre E_{eq} et du potentiel standard E_0 sont exprimées en volts par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C. Chaque valeur de potentiel est une moyenne de plusieurs mesures. L'écart maximal observé par rapport à la valeur moyenne était de 1 mV.

Comme pour le cuivre ([2]) et l'or ([3]) le potentiel d'équilibre de l'argent est peu sensible à l'orientation des cristaux. Nous avons obtenu pour le potentiel standard E_0 une valeur identique à celle donnée dans la littérature +0,799 V ([5]). De plus, la présence de soufre chimisorbé n'affecte pas cette valeur de façon significative.

Des essais de mesures de résistance de polarisation ont été effectués en utilisant un montage potentiostatique. Dans les deux cas, elles ne sont pas mesurables. Nous avons, cependant, remarqué que l'adsorption chimique du soufre provoque une diminution de la résistance de polarisation en accord avec les résultats observés sur le cuivre et l'or [([2]), ([3])].

Dans la limite de précision du tracé, les courbes de polarisation anodiques sont rigoureusement identiques (*fig.*) pour une face donnée, quel que soit le nombre de mesures effectuées, jusqu'à des surtensions de l'ordre de +200 mV. Par contre, la présence de soufre adsorbé augmente la vitesse de passage en solution du métal. Ce résultat est en accord avec les prévisions théoriques (6) qui postulent que l'adsorption d'un ion négatif doit diminuer la barrière de potentiel pour la dissolution. On n'observe pas, non plus, de différences significatives entre une face d'orientation (111)-(110) ou un échantillon polycristallin.

L'emploi de soufre radioactif a permis de constater que la dissolution du métal ne s'accompagne d'aucune désorption de soufre dans la gamme de potentiel étudié, c'est-à-dire du potentiel d'équilibre +0,660 V au potentiel +0,950 V. Des constatations identiques avaient été observées pour les systèmes cuivre-soufre et or-soufre.

Le comportement de telles électrodes en présence de soufre chimisorbé présente de grandes analogies avec ce qui a été déjà observé sur le cuivre (2) et l'or (3).

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) J. BÉNARD, J. OUDAR et F. CABANÉ-BROUTY, *Surface Science*, 3, 1965, p. 359-372.
(2) N. BARBOUTH, J. PAGETTI, J. OUDAR et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1287.
(3) M. KOSTELITZ et N. BARBOUTH, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1619.
(4) J. OUDAR, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91; *Métaux Corrosion Ind.*, 424, 1960, p. 397.
(5) J. POURADIER, A. M. VENET et H. CHATEAU, *J. Chim. Phys.*, Paris, 51, n° 84, 1954, p. 375.
(6) J. M. WEST, *Electrodeposition and Corrosion Process*, Van Nostrand Company Limited, Londres, 1965.

Laboratoire de Métallurgie
et Physicochimie des surfaces,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
E.N.S.C.P.,
75005 *Paris*.

SPECTROCHIMIE. — *Réaction chimiluminescente de l'hydrogène atomique sur le dérivé tétrabromé du tellure.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Marteel**, **Bernard Vidal** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le dérivé tétrabromé du tellure, $TeBr_4$, donne lieu, par réaction avec l'hydrogène atomique, à une émission dont le spectre a été étudié. Les états électroniques AO_u^+ et BO_u^+ de la molécule, diatomique, Te_2 ont été observés dans des états vibrationnels excités. Des bandes émises avec une structure diffuse sont attribuées à la molécule $TeBr_2$: certaines de leurs fréquences de vibration apparaissent analogues à celles du spectre d'absorption de cette molécule.

Ce travail fait suite à une étude sur la réactivité du tétrachlorure de tellure vis-à-vis de l'hydrogène atomique ([1]). La réaction avec $TeBr_4$ donne lieu à une faible chimiluminescence jaune que nous avons étudiée entre 3 800 et 6 600 Å.

Nous avons observé les mêmes systèmes de Te_2 ($AO_u^+ - XO_g^+$ et $BO_u^+ - XO_g^+$) que dans le travail précédent, mais avec une répartition vibrationnelle légèrement différente. Parmi

TABLEAU I

	Notre travail (I)	Wehrli (II)	Larionow (III)	(I)-(II)	(I)-(III)	(II)-(III)
1	20 315*	–	–	–	–	–
2	20 055*	–	–	–	–	–
3	19 785*	–	–	–	–	–
4	19 510*	–	–	–	–	–
5	19 239*	–	–	–	–	–
6	19 070*	–	–	–	–	–
7	18 800*	–	–	–	–	–
8	18 610	18 606	18 565	+ 4	+45	+41
9	18 407	18 408	18 354	— 1	+53	+54
10	18 218	18 203	18 163	+15	+55	+40
11	18 150*	–	–	–	–	–
12	17 685*	–	–	–	–	–
13	17 554	17 545	17 524	+ 9	+30	+21
14	17 423	17 405	17 374	+18	+49	+31
15	17 284*	–	–	–	–	–
16	17 231*	–	–	–	–	–
17	17 037	17 037	17 022	0	+15	+15
18	16 968	16 979	16 955	—11	+13	+24
19	16 901	16 901	16 884	0	+ 7	+ 7
20	16 847	16 839	16 813	+ 8	+34	+26
21	16 785	16 782	16 743	+ 3	+42	+39
22	16 712	16 707	16 673	+ 5	+39	+34
23	16 277	16 277	16 266	0	+11	+11
24	16 018*	–	–	–	–	–
25	15 873	15 871	15 871	+ 2	+22	+20
26	15 665	15 660	15 648	+ 5	+17	+12
27	15 613	15 602	15 594	+11	+19	+ 8
28	15 440*	–	–	–	–	–

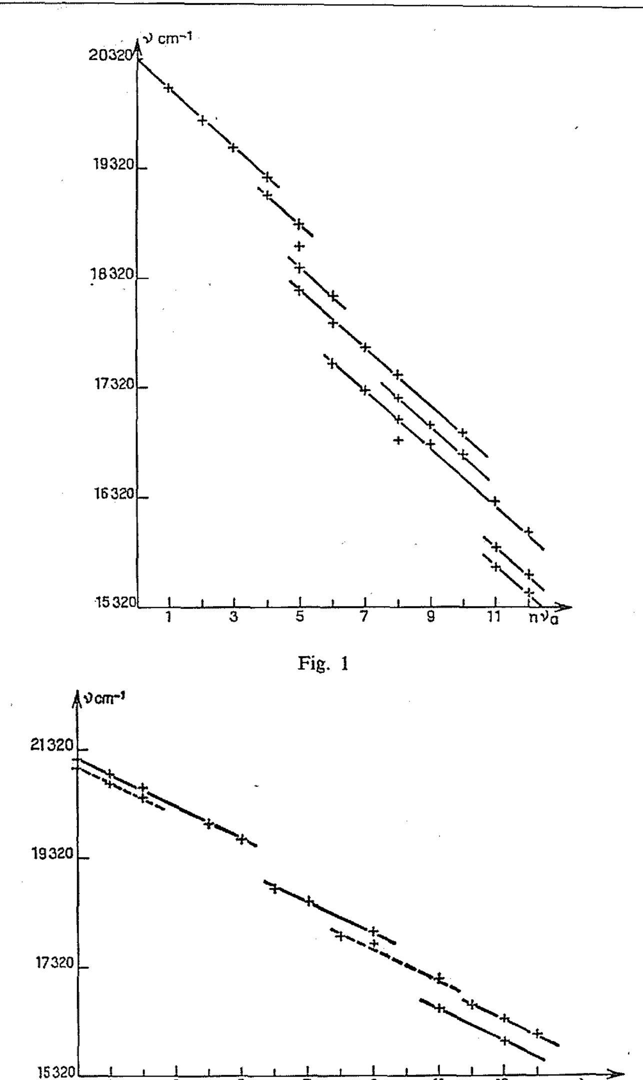


Fig. 1

Fig. 2

les autres émissions, 22 correspondent à des bandes mises en évidence par L. Larionow ([2]) et M. Wehrli ([3]) dans le spectre d'absorption de la molécule $TeBr_2$. Ces auteurs n'ont proposé aucun classement vibrationnel. Dans les tableaux I *et* II, *nous* avons comparé nos valeurs à celles de L. Larionow et M. Wehrli. Nos mesures sont plus proches des dernières. La concordance entre certaines valeurs observées dans ce travail et celles utilisées par M. Wehrli nous conduit à attribuer 22 bandes à la molécule triatomique $TeBr_2$.

Nous avons cherché, à partir des bandes observées par M. Wehrli en absorption, à mettre en évidence des différences sensiblement constantes de façon à obtenir une approximation

TABLEAU II

	Dans notre travail (I)	Wehrli (II)	Larionow (III)	(I)-(II)	(I)-(III)	(II)-(III)
1	21 109*	–	–	–	–	–
2	20 849*	–	–	–	–	–
3	20 582*	–	–	–	–	–
4	19 924*	–	–	–	–	–
5	19 664*	–	–	–	–	–
6	18 770	18 781	18 781	—11	—11	0
7	18 510*	–	–	–	–	–
8	17 990	17 981	17 971	+ 9	+19	+10
9	17 787*	–	–	–	–	–
10	16 665*	–	–	–	–	–
11	16 560	16 560	16 535	0	+25	+25
12	16 359	16 343	16 327	+16	+32	+16
13	16 112	16 140	16 124	+28	—12	+16
14	15 977*	–	–	–	–	–
15	15 326	15 352	15 312	—26	+14	+40
1	20 972*	–	–	–	–	–
2	20 702*	–	–	–	–	–
3	20 444*	–	–	–	–	–
4	17 903*	–	–	–	–	–
5	17 107	17 113	17 098	— 6	+ 9	+15

de quelques fréquences de vibrations. Des valeurs moyennes situées autour de 265 et 195 cm^{-1} ont été relevées. La première valeur a pu être mise en évidence dans les 26 nouvelles bandes observées. La deuxième se retrouve quand on considère les différences entre certaines nouvelles bandes et celles déjà connues. Ces nouvelles bandes peuvent donc provenir de l'émetteur $TeBr_2$. Ceci nous permet de proposer une valeur plus précise pour les fréquences de vibration $\nu_a = 260\ cm^{-1}$, $\nu_b = 193\ cm^{-1}$.

Les figures 1 et 2 représentent des progressions mettant en jeu les fréquences $\nu_a = 260\ cm^{-1}$ et $\nu_b = 193\ cm^{-1}$. Les progressions ayant pour raison la première fréquence sont représentées par des droites. La deuxième fréquence intervient par translation verticale d'une droite à l'autre. Les bandes consignées dans le tableau I sont relatives aux valeurs portées sur le graphique 1, celles du tableau II au graphique 2. Les bandes classées dans le graphique 1 ne peuvent être reliées à celles du graphique 2 par une de ces fréquences. Elles obéissent néanmoins au même classement vibrationnel.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(¹) J. P. MARTEEL, B. VIDAL et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 721.
(²) L. LARIONOW, *Acta Physicochimica* (U. R. S. S.) 2, 1935, p. 67 et 3, 1935, p. 11.
(³) M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta*, 9, 1936, p. 208.

Laboratoire de Physicochimie
des États excités et des Radicaux libres,
Centre de Spectrochimie,
U. E. R. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique de deux cétones substituées en α par un groupement éthylthio.* Note (*) de M. **Jacques Moiroux**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude polarographique des cétones α éthylthio considérées permet d'illustrer l'influence de la structure des cétones sur la valeur des potentiels de réduction de la liaison carbone-soufre d'une part et du carbonyle d'autre part.

Afin d'approfondir l'étude de la réduction sur électrode de mercure de cétones substituées en α par un groupement sulfure RS— ([1]), nous avons envisagé le cas des cétones α éthylthio suivantes :

— le méthyl-2 éthylthio-3 céto-2 pentanoïque

$$\underset{\textstyle CH_3}{\underset{|}{CH_3-CH}}\!-\!\!\!-\underset{\textstyle S-C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CO-COOH \quad (1)$$

et son ester éthylique **2**;

— le sulfure d'éthyle et de phénacyle

$$C_2H_5-S-CH_2-CO-C_6H_5 \quad (3).$$

Nous avons travaillé sur des solutions hydroalcooliques (proportion en éthanol inférieure à 3 % en volume) en utilisant des tampons de Britton-Robinson de force ionique constante et égale à 1. La concentration en dépolarisant est 10^{-3} M.

Par spectrophotométries d'absorption infrarouge sur les produits purs et ultraviolette sur les solutions, nous montrons que **1**, **2** et **3** ne donnent pas de tautomérie céto-énol. Le cas de **3** est conforme aux résultats antérieurement publiés ([2]). Par contre, si l'on se réfère à ce que nous avons observé pour l'éthylthio-3 céto-2 propanoïque **4** ([1]), il convient de justifier l'absence de tautomérie céto-énol dans le cas de **1** et **2**.

L'explication la plus probable résiderait dans le fait suivant : l'important encombrement dû au groupe isopropyle empêcherait l'établissement de la structure énol. L'existence de cette structure implique en effet la possibilité d'une délocalisation électronique s'étendant de la liaison π à l'atome de soufre. Les conditions de coplanéité et de respect des angles de liaison compatibles avec la formation de l'énol ne semblent pas réunies. En conséquence, la liaison carbone-soufre serait moins solide dans **1** et **2** que dans **4**.

Lors de l'étude polarographique de **3**, jusqu'à pH 8,5, on enregistre deux vagues cathodiques A_3 et B_3 (*voir* tableau donnant les valeurs des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction du pH). La première, A_3, a une intensité qui correspond à la mise en jeu de deux électrons. Elle est relative à la réduction de la liaison carbone-soufre. Ces résultats sont confirmés par des électrolyses à potentiel fixé.

Sur le graphe $E_{1/2}$-pH, on constate que la variation du potentiel de demi-vague de A_3 est linéaire en fonction du pH, avec une pente $z = \Delta E_{1/2}/\Delta pH = 65$ mV/pH. Cette variation du potentiel de demi-vague en fonction du pH montre que l'espèce réduite à l'élec-

TABLEAU

Produit	Vague	pH 1,0	2,5	4,1	6,1	7,3	9,2	11,9
		Potentiels de demi-vagues ($E_{1/2}$ V e. c. s.)						
1.	A_1	—0,49	—0,62	—0,91	—1,12	—1,23	-	-
	A'_1	-	-	-	—1,39	—1,40	—1,41	—1,41
2.	A_2	—0,49	—0,62	—0,73	—0,84	—0,94	-	-
	A'_2	-	-	-	—1,41	—1,41	—1,42	—1,42
3.	A_3	—0,77	—0,88	—0,99	—1,14	—1,22	-	-
	B_3	—1,03	—1,14	—1,28	—1,39	—1,55	-	-

trode est l'acide conjugué **3 a** du carbonyle formé, sur la goutte de mercure, au cours d'un équilibre antécédent à la réduction proprement dite :

$$\rangle CO \overset{\oplus}{=} H \leftrightarrows \rangle C=O + H^{\oplus}$$

a **b**

La vague B_3 est relative à la réduction de l'acétophénone formée par hydrogénolyse de la liaison carbone-soufre au niveau de A_3.

Lors de l'étude polarographique de **1** et **2** : en milieu acide on n'enregistre qu'une seule vague A_1 ou A_2; il en est de même en milieu basique (vague A'_1 ou A'_2). De pH 6,0 à 8,0, la vague A'_1 apparaît aux dépens de A_1, et pareillement A'_2 aux dépens de A_2.

Pour pH inférieur à 2,5, les vagues A_1 et A_2 sont confondues, sur le graphe $E_{1/2}$-pH on constate que $z = 65$ mV/pH. Pour pH compris entre 2,5 et 8,0, la vague A_1 devient plus cathodique que la vague A_2; $z = 110$ mV/pH pour A_1 et $z = 65$ mV/pH pour A_2. Quant aux vagues A'_1 et A'_2, elles sont identiques et leur potentiel de demi-vague est indépendant du pH.

Ces variations du potentiel de demi-vague en fonction du pH peuvent être interprétées de la manière suivante : au niveau de A_2, c'est l'acide conjugué **2 a** du carbonyle de l'ester **2** qui est l'espèce réduite; la vague A'_2 correspond à la réduction de l'anion carboxylate issu de la saponification de l'ester, l'équilibre acide-base concernant le carbonyle étant alors totalement déplacé en faveur de la forme **b**. Au niveau de A_1, c'est l'espèce **1 a** qui est réduite; la cassure qui apparaît dans le graphe $E_{1/2}$-pH à pH 2,5 correspond au pK du carboxyle; au niveau de A'_1 c'est le carboxylate qui subit la réduction.

L'intensité des vagues A_1 et A_2, A'_1 et A'_2, quand elles existent seules, équivaut à la mise en jeu de quatre électrons par molécule réduite. Il en va de même pour la somme des intensités des vagues A_1 et A'_1, A_2 et A'_2 quand celles-ci coexistent. Ces résultats sont confirmés par les électrolyses à potentiel fixé. En fin d'électrolyse, on vérifie que la réduction de la liaison carbone-soufre est totale, ainsi que celle du carbonyle à l'état d'alcool secondaire.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons étudié l'influence de la nature des substituants R sur la réduction à l'électrode de mercure des composés du type $RS—CH_2—CO—COOH$ [1]. Dans ce cadre, nous avons établi que : si R est aromatique,

l'hydrogénolyse de la liaison carbone-soufre intervient en premier lieu; si R est aliphatique, c'est le groupement carbonyle qui est le plus réductible.

En comparant les résultats obtenus dans le cas de **3** à ceux de Lund (²) dans le cas du sulfure de phényle et de phénacyle **5**, on vérifie bien que le remplacement du groupement aromatique attaché à l'atome de soufre par un groupement aliphatique rend la réduction de la liaison carbone-soufre plus difficile. En effet, à pH 1, le potentiel de demi-vague correspondant à la réduction de la liaison carbone-soufre de **5** est — 0,59 V e. c. s. (²), alors que celui trouvé pour **3**, au même pH est — 0,77 V e. c. s. Cependant, dans le cas de **3**, cette liaison demeure plus réductible que le carbonyle, à l'inverse de ce qui se passait avec le produit **4**.

En conclusion, pour comparer les possibilités de réduction respectives de la liaison carbone-soufre et du carbonyle, il faut donc tenir compte, à la fois, de la nature du substituant R et de l'environnement du carbonyle. Par suite de l'effet attracteur exercé par le carboxyle, le groupement carbonyle est plus facilement réductible dans le cas d'un squelette dérivé de l'acide pyruvique (exemple produit **4**) que dans celui d'un dérivé de l'acétophénone (exemple : produit **3**).

Dans le cas de **1** et **2**, les potentiels de demi-vague relatifs aux réductions de la liaison carbone-soufre et du carbonyle sont trop voisins pour intervenir séparément, du moins en milieu hydroalcoolique. L'influence stérique du groupement isopropyle, en diminuant la force de la liaison carbone-soufre, facilite sa réduction : dans le cas de **1** et **2**, à pH 1, le potentiel de demi-vague correspondant à cette réduction est voisin de — 0,49 V e. c. s. alors que dans le cas de **4** il a une valeur nettement inférieure. Par contre, la présence du groupe isopropyle défavorise la possibilité de réduction du carbonyle : potentiel de demi-vague — 0,49 V e. c. s. dans le cas de **1** et **2** à pH 1 au lieu de — 0,44 V e. c. s. dans le cas de **4**. On peut attribuer cette modification à l'introduction d'un effet électronique donneur dû au groupe isopropyle qui se manifeste encore de deux façons : d'une part, la valeur 2,5 du pK du carboxyle de **1** est supérieure à celle trouvée pour le carboxyle de **4** (pK = 2,3); d'autre part, l'étude de l'intensité des vagues polarographiques en fonction du pH ne révèle pas d'intervention d'une hydratation au niveau du carbonyle de **1** et **2**, à l'inverse de ce que nous avons observé dans le cas de **4** et de son ester éthylique (¹).

Le produit **3** a été préparé selon le procédé classique de synthèse des sulfures à partir de bromure de phénacyle réagissant sur l'éthanethiolate de sodium en milieu alcoolique. Nous avons opéré de même pour l'obtention de **2** en utilisant le méthyl-4 bromo-3 céto-2 pentanoate d'éthyle. Ce produit nous a été fourni par MM. J. C. Combret et B. Moraud (³). Le produit **1** est obtenu par saponification de l'ester **2**, puis acidification.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(¹) J. Moiroux et M. B. Fleury, *Electrochimica Acta* (sous presse).
(²) H. Lund, *Acta Chim. Scand.*, 14, 1960, p. 1927.
(³) Laboratoire de Synthèse organique (Professeur H. Normant), Université VI.

Laboratoire de Chimie de l'E. N. S. E. T.,
61, *avenue du Président-Wilson,*
94230 *Cachan.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de l'autoassociation des composés acétyléniques vrais par spectrophotométrie infrarouge.* Note (*) de MM. **René Queignec** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Les faibles basicité et acidité des composés acétyléniques vrais, expliquent leur légère tendance à s'autoassocier en solution diluée. Le modèle de Coggeshall et Saier, repris par Lauransan et Saumagne, donne une représentation correcte du phénomène : l'autoassociation est caractérisée par des constantes de dimérisation de l'ordre de 0,1 l.mole^{-1} et de polymérisation voisine de 0,5 l.mole^{-1}.

La triple liaison des alcynes-1 est une base relativement faible; le déplacement de fréquence de la vibration de valence ν_{OH} du phénol, fixé par liaison d'hydrogène sur le système électronique π est voisin de 90 cm^{-1}. Pour les alcynes-2 et -3, ce déplacement atteint 130 à 140 cm^{-1}, mais il est relativement faible comparé à celui des dérivés oxygénés pour lesquels $\Delta\nu_{OH}$ varie entre 230 et 300 cm^{-1}. Dans les composés acétyléniques vrais le remplacement d'un hydrogène d'un groupement alkyle par un substituant halogéné ramène le $\Delta\nu_{OH}$ à 40 cm^{-1} environ; il reste à démontrer que le site basique est probablement l'atome d'halogène.

L'acidité du proton éthynyle est caractérisé de facon satisfaisante par la pente des droites de Bellamy, Hallam et Williams [1] qui représentent le rapport $(\nu_s - \nu_g)/\nu_g$ (où ν_s est la fréquence de la vibration de valence de la liaison CH dans un solvant accepteur de proton et ν_g la fréquence à l'état gazeux) pour un composé en fonction du même rapport pour un alcyne de référence.

Cette acidité du proton est du même ordre de grandeur pour tous les alcynes-1 et voisine de l'unité; dans les halogénures de propargyle elle augmente légèrement (1,3), enfin dans le propyne-nitrile elle atteint la valeur 2,3. Remarquons que, sauf pour ce dernier composé, l'acidité du proton éthynyle est nettement plus faible que celle des protons du phénol, du pyrrole et des alcools qui, par rapport à l'heptyne-1 ont des valeurs relatives respectivement égales à 4,3, 2,9 et 2,7.

Il n'est donc pas étonnant que l'autoassociation des composés acétyléniques vrais soit faible. La loi de Beer-Lambert semble vérifiée jusqu'à 0,4-0,5 mole.l^{-1}.

La méthode du laboratoire de détermination des constantes d'autoassociation [2] ne donne des résultats satisfaisants que pour le propyne-nitrile [3], $K_D = 1{,}33$.l.mole^{-1}. Pour les autres composés acétyléniques nous avons eu recours à la méthode de Lauransan et Saumagne [4] utilisant le modèle de Coggèsgall et Saier :

On envisage la présence simultanée de dimères ouverts caractérisés par une constante K_D et de polymères représentés par une constante K globale. Tous les vibrateurs ν_{CH} libres et associés en dimères ouverts sont supposés absorber à la même fréquence.

La concentration totale C_0 et la concentration en monomère C_m sont reliées par

$$C_m^3 - \frac{2(K-K_D)+K^2 C_0}{K(K-K_D)} C_m^2 + \frac{1+2KC_0}{K(K-K_D)} C_m - \frac{C_0}{K(K-K_D)} = 0.$$

A une fréquence donnée on peut écrire :

$$\frac{A_{(\nu)}}{l} = \varepsilon_m C_m \frac{1+(K_D-K)C_m}{1-KC_m} + \varepsilon_D K_D \frac{C_m^2}{(1-KC_m)^2},$$

avec

$$\left(\frac{d\varepsilon_A}{dC_0}\right)_{C_0\to 0} = \theta = (\varepsilon_D - \varepsilon_m)\,K_D, \qquad \text{où} \quad \varepsilon_A = \frac{A_{(\nu)}}{l\,C_0}.$$

ε_m, coefficient d'extinction molaire du monomère est obtenu à partir des enregistrements de solutions très diluées; ε_D est le coefficient d'extinction molaire du dimère.

Pour un couple de valeurs arbitrairement choisies K et K_D on calcule C_m pour diverses valeurs de C_0, puis on trace point par point la courbe $A/l = f(C_0)$; lorsqu'elle se superpose à la courbe expérimentale, les valeurs de K et K_D sont considérées comme correctes.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU

Alcyne-1	K_D ($l.mole^{-1}$)	K ($l.mole^{-1}$)	Acidité B. H. W.	$\Delta\nu_{OH}$ du phénol (cm^{-1})
$NC—C\equiv CH$	1,33	–	2,32	100*
$ClCH_2C\equiv CH$	0,2	0,6	1,30	35**
$(CH_3)_2ClC—C\equiv CH$	0,2	0,6	1,20	38**
$BrCH_2C\equiv CH$	0,075	0,6	1,32	35**
Heptyne-1	0,1	0,6	1 (Réf.)	90
$(CH_3)_3C—C\equiv CH$	0,1	0,4	1	93
$(CH_3)_3SiC\equiv CH$	0,2	0,5	1,15	83

Le site de fixation du proton est CN* et l'atome d'halogène **.

L'examen du tableau nous montre que l'autoassociation des composés acétyléniques vrais est très faible, sinon inexistante, aux basses concentrations. Pour des concentrations variant de 0,1 à 0,5 $mole.l^{-1}$ apparaissent les dimères, au-delà la présence de polymères devient prépondérante. Dans les composés halogénés, bien que l'acidité du proton soit supérieure à celle des alcynes-1, elle n'entraîne pas une augmentation de l'autoassociation; la comparaison des résultats du tableau ci-dessus nous incite à penser que le site accepteur est l'atome d'halogène.

Pour le propyne-nitrile, où l'acidité du proton acétylénique est nettement plus forte, le site basique est sans doute le groupement nitrile et l'autoassociation est renforcée.

Pour le triméthylsilylacétylène, où la triple liaison est dégarnie en électrons par interaction $p_\pi - d_\pi$ et où l'acidité du proton est renforcée par rapport à l'heptyne-1, la constante de dimérisation K_D est plus élevée.

Signalons que toutes ces constantes ont été déterminées en solution dans le tétrachlorure de carbone; dans un solvant moins polaire, comme l'heptane, les valeurs de K_D et K pour le bromure de propargyle deviennent 0,2 et 0,6 $l.mole^{-1}$ montrant une tendance plus grande à la dimérisation.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) L. J. Bellamy, R. E. Williams et H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1120.
(2) B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5383.
(3) B. Wojtkowiak et G. Cornu, *Comptes rendus*, 262, 1966, série C, p. 305.
(4) E. Gentric, A. Le Narvor, J. Lauransan et P. Saumagne, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 87.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Université de Nantes,
38, boulevard Michelet,
44000 Nantes.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux composés du système étain IV-oxygène-thallium* I. Note (*) de MM. **Alain Verbaere, Michel Dion** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par voie sèche du système Sn^{IV}-O-Tl^{I} a permis de caractériser les phases Tl_4SnO_4 et Tl_2SnO_3. L'orthostannate cristallise dans le système triclinique, sa structure est de type NaCl distordu, lacunaire en oxygène. Tl_2SnO_3 est de symétrie orthorhombique $a = 12{,}44 \pm 0{,}05$ Å, $b = 10{,}19 \pm 0{,}05$ Å, $c = 3{,}24 \pm 0{,}02$ Å, $Z = 4$; les groupes spatiaux possibles sont $Pbn2_1$ et $Pbnm$.

Le système Sn^{IV}-O-Tl^{I} a été étudié par chauffage pendant 4 h à 600°C, et sous atmosphère inerte de mélanges intimes de carbonate thalleux et de dioxyde d'étain correspondant à des rapports molaires Tl_2CO_3/SnO_2 compris entre 0 et 2,5. Les produits obtenus sont broyés et soumis une seconde fois au même traitement thermique. Les stannates de thallium sont instables thermiquement à leur température de préparation, et le rapport Tl/Sn diminue d'environ 10 % lors de la préparation en raison de la volatilité de Tl_2O et de Tl_2CO_3. L'analyse chimique est effectuée par oxydoréduction pour le thallium et par gravimétrie pour l'étain.

L'analyse radiocristallographique permet de distinguer trois domaines biphasés selon la valeur du rapport atomique Tl/Sn dans le produit obtenu :

$$0 < Tl/Sn < 2 : \quad SnO_2 \text{ et } Tl_2SnO_3,$$
$$2 < Tl/Sn < 4 : \quad Tl_2SnO_3 \text{ et } Tl_4SnO_4,$$
$$4 < Tl/Sn \quad : \quad Tl_4SnO_4 \text{ et } Tl_2O.$$

Tl_2SnO_3 et Tl_4SnO_4 sont légèrement hygroscopiques. Ils s'hydrolysent presque instantanément au contact de l'eau. On peut remarquer que Tl_2SnO_3 est plus sensible à l'hydrolyse que Tl_2TiO_3. Le métatitanate de thallium n'est hydrolysé qu'en milieu acide ([1]). On constate également que, d'une façon générale, les composés du thallium I sont moins sensibles à l'humidité que les composés du potassium de même formulation. C'est ainsi par exemple que les phases K_4MO_4 (M = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) s'altèrent très rapidement à l'air ([2]).

Des monocristaux de Tl_4SnO_4 ont été préparés en portant pendant 13 h à 600°C un mélange de Tl_2CO_3 et SnO_2 dans un rapport molaire initial Tl_2CO_3/SnO_2 de 2,5.

Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de petits cubes légèrement déformés de couleur rouge sombre, cassant le plus souvent irrégulièrement. Les tests de doublage de fréquence et de piézoélectricité ne permettent pas de conclure à la non-centrosymétrie.

Tl_4SnO_4 cristallise dans le système triclinique. Nous avons choisi une maille non pas primitive mais centrée qui permet une représentation plane plus aisée du réseau avec les paramètres

$$a = 25{,}20 \pm 0{,}03 \text{ Å}, \qquad \alpha = 90{,}0 \pm 0{,}2^\circ,$$
$$b = 8{,}18 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad \beta = 92{,}8 \pm 0{,}2^\circ,$$
$$c = 8{,}29 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad \gamma = 85{,}8 \pm 0{,}2^\circ.$$

Les réflexions d'indice $h\,k\,l$ n'existent alors que pour $h+k+l=2\,n$.

La densité mesurée ($d = 9{,}57$) implique 10 motifs Tl_4SnO_4 dans la maille centrée ($d_{\text{théorique}} = 9{,}72$), soit 5 motifs dans une maille primitive.

Les réflexions d'indices entiers, tels que

$$[h'\,k'\,l'] = \begin{bmatrix} 1/5 & 0 & 0 \\ 0 & 3/5 & 1/5 \\ 0 & -1/1 & 3/5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

sont systématiquement les plus intenses. Les autres réflexions d'intensité notable sont en nombre restreint. Le réseau toutes faces centrées obtenu en ne tenant compte que des seules taches les plus intenses a pour paramètres :

$$a' = 5{,}04 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad \alpha' = 89{,}5 \pm 0{,}2^\circ,$$
$$b' = 5{,}18 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad \beta' = 94{,}0 \pm 0{,}2^\circ,$$
$$c' = 5{,}24 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad \gamma' = 86{,}9 \pm 0{,}2^\circ.$$

Il y a quatre atomes lourds dans cette pseudo-maille assimilable à un cube distordu d'arête 5,15 Å environ. Compte tenu des dimensions de cette pseudomaille, les 4 atomes lourds doivent se situer au voisinage immédiat des sommets et du centre des faces.

La structure réelle est vraisemblablement une déformation triclinique d'un réseau de type NaCl nécessairement lacunaire en anion. L'étain IV exerce sans doute la coordinence 6, alors que le thallium I doit avoir une coordinence plus faible. Dans les composés riches en thallium I, tels que Tl_2O, Tl_3BO_3, $Tl_6Si_2O_7$, le thallium en effet est lié à 3 atomes d'oxygène [(3), (4), (5)].

Des monocristaux de métastannate de thallium Tl_2SnO_3 ont été obtenus en chauffant pendant 20 h à 650°C un mélange de Tl_2CO_3 et de SnO_2 dans un rapport molaire Tl_2CO_3/SnO_2 égal à 2. Les cristaux aciculaires, de couleur rouge sombre, se clivent facilement en aiguilles de plus en plus fines. Les tests physiques ne permettent pas de conclure à la non-centrosymétrie.

Tl_2SnO_3 cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 12{,}44 \pm 0{,}05\ \text{Å},$$
$$b = 10{,}19 \pm 0{,}05\ \text{Å},$$
$$c = 3{,}24 \pm 0{,}02\ \text{Å}.$$

La densité mesurée ($d = 9{,}18$) implique 4 motifs Tl_2SnO_3 par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 9{,}30$). Les conditions d'existence observées : $h\,0\,l : h+l = 2\,n$; $0\,k\,l : k = 2\,n$ sont compatibles avec les groupes spatiaux $P\,b\,n\,2_1$ et $P\,b\,n\,m$.

Le métatitanate de thallium Tl_2TiO_3 cristallise également dans le système orthorhombique (1). Il a pour paramètres :

$$a = 12{,}40 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 9{,}62 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 3{,}752 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$

les groupes spatiaux possibles étant $P\,n\,a\,2_1$ et $P\,n\,a\,m$. L'examen des clichés, obtenus par la méthode de Weissenberg, montre que pour les réflexions $h\,k\,0$ les répartitions des intensités sont très proches pour Tl_2TiO_3 et Tl_2SnO_3 : il existe donc entre ces deux composés une relation simple que l'étude structurale en cours permettra de préciser.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) A. Verbaere et M. Tournoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 896.
(2) M. Devalette, *Thèse*, Bordeaux, 1970.
(3) H. Sabrowsky, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 381, n° 3, 1971, p. 266.
(4) R. Marchand, Y. Piffard et M. Tournoux, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 177.
(5) Y. Piffard, *Thèse*, Nantes, 1973.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés catalytiques des phosphates de calcium-nickel; recherche des phases actives en déshydrogénation.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Bourgeois** et **Michel Lenzi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité catalytique du phosphate de calcium-nickel vis-à-vis de la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol doit être attribuée à la présence de sites structuraux qui se développent après traitement thermique.

Le degré de substitution Ni^{2+}/Ca^{2+} conditionne le nombre et la force des sites actifs, et à la limite de cette substitution correspond le rendement catalytique maximal.

Les recherches sur les propriétés catalytiques des phosphates minéraux entreprises par Boullé, Lenzi et coll. ([1]) ont été étendues aux phosphates de calcium-nickel obtenus par addition d'une solution de chlorures de calcium et de nickel à une solution d'orthophosphate d'ammonium dans les conditions décrites par Britton ([2]).

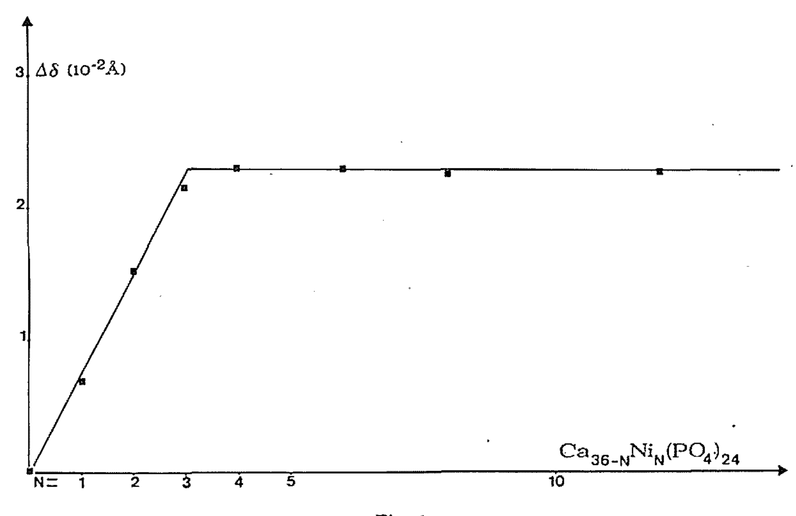


Fig. 1

L'étude cristallographique montre que les composés sont amorphes jusqu'à 700°C; au-delà de cette température, ils présentent un diffractogramme X semblable à celui de la phase β du phosphate tricalcique. Toutefois, les raies observées ont subi un léger déplacement ce qui a conduit Ivashina ([3]) à envisager la formation d'une solution solide de substitution : l'ion nickel remplaçant l'ion calcium dans le réseau du phosphate tricalcique.

Le but de la présente Note est d'abord de confirmer ce phénomène que l'on reliera ensuite à l'activité et à la sélectivité du catalyseur. En conséquence, divers catalyseurs de rapport Ni^{2+}/Ca^{2+} différent ont été préparés puis testés lors de la déshydrogénation de l'isopropanol en acétone réalisée en microréacteur tubulaire différentiel selon la méthode décrite par Germain ([4]).

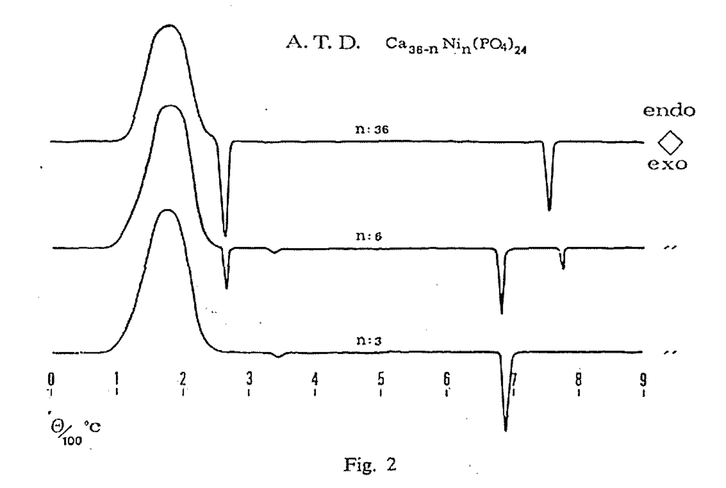


Fig. 2

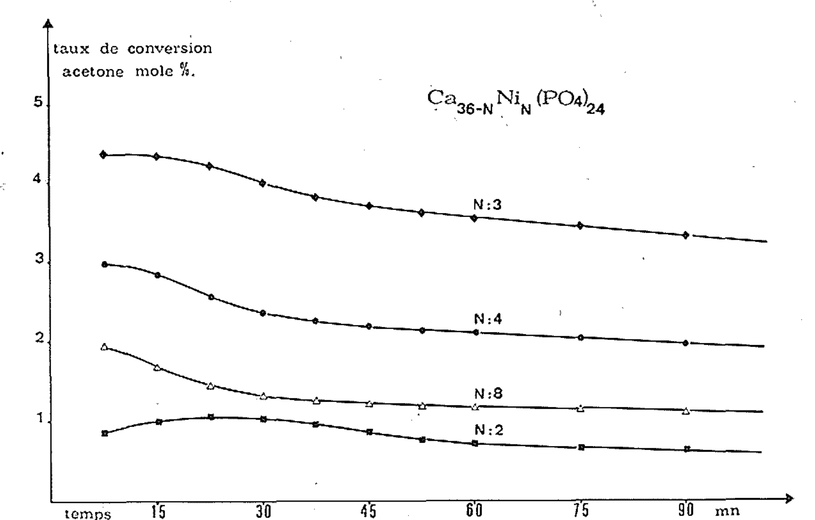


Fig. 3

Préparation du catalyseur. Traitement thermique. — Dans les conditions de précipitation envisagées le pH final est de 8,0. Le gel obtenu est filtré, lavé puis séché 48 h à 50°C et finalement broyé pour obtenir une granulométrie comprise entre 40 et 60 μ.

L'étude du phosphate en fonction du traitement thermique fait apparaître que :

— la phase amorphe (θ < 700°C) est inactive en déshydrogénation et conduit essentiellement à la formation de produits de craquage et de déshydratation;

— la phase cristalline β (θ < 700°C) est particulièrement active en déshydrogénation et d'une manière très sélective.

L'activité déshydrogénante ne se manifeste donc que pour une structure parfaitement ordonnée : phase β rhomboédrique (*fig.* 4).

Il convient également de remarquer que l'activité de la phase amorphe est liée à la présence d'eau dans le réseau du phosphate tricalcique : elle se manifeste, en effet, pour un phosphate tricalcique hydraté pur (exempt de nickel) de formule approximative $Ca_3(PO_4)_2$, 1/2 H_2O, et cesse à l'apparition de la variété β anhydre (θ = 700°C).

La préparation des catalyseurs consistera donc en une calcination des précipités durant 1 h à 800°C, le gradient de montée en température étant de 300°C/h.

EXISTENCE ET INFLUENCE DE LA SOLUBILITÉ DE Ni^{2+} DANS LE RÉSEAU DU PHOSPHATE TRICALCIQUE. — *Aspect structural.* — L'étude des diagrammes X permet de tracer la variation de la distance réticulaire $d = 2{,}8784$ Å [correspondant à la raie la plus intense de $Ca_3(PO_4)_2$, phase β] en fonction de la concentration en ion nickel coprécipité (*fig.* 1). Il apparaît un Δd maximal pour un rapport ionique Ni^{2+}/Ca^{2+} légèrement inférieur à 1/10.

Parallèlement l'analyse thermique différentielle (*fig.* 2) met en évidence :

— un effet endothermique (50 → 250°C) : déshydratation du gel;

— un effet exothermique faible vers 350°C non interprété;

— un effet exothermique (670-690°C) caractéristique du phosphate de calcium-nickel et au-delà duquel apparaît la phase β rhomboédrique.

Elle révèle également pour des teneurs en Ni^{2+} suffisamment élevées, la présence de deux effets exothermiques à ~ 270 et ~ 770°C, que l'on observe avec le phosphate de nickel $Ni_3(PO_4)_2$.

Aspect catalytique. — Les catalyseurs qui ne diffèrent que par leur rapport ionique Ni^{2+}/Ca^{2+} sont testés lors de la déshydrogénation de l'isopropanol dans les conditions suivantes :

Masse de catalyseur : 200 mg;
Température du réacteur : 223°C;
Débit du gaz vecteur : 32 ml/mn.

La réaction est d'ordre zéro par rapport à l'isopropanol.

Les courbes qui traduisent, d'une part l'activité catalytique en fonction du temps de réaction, pour une pression d'isopropanol de 40 Torr (*fig.* 3), d'autre part, la conversion en acétone en fonction de la teneur en Ni^{2+} pour un temps donné, font ressortir que l'activité :

1° croît de façon exponentielle avec la teneur en Ni^{2+} dans le domaine où Ni^{2+}/Ca^{2+} reste inférieur à 1/10; corrélativement la sélectivité augmente de la même manière;

2° présente un maximum pour une valeur optimale du rapport Ni^{2+}/Ca^{2+} voisine de 1/10, valeur analogue à celle qui correspond au maximum de solubilité déterminé par l'étude cristallographique;

3° décroît au-delà de cette valeur avec l'augmentation de la teneur en Ni^{2+}.

En conclusion, il apparaît une corrélation très nette entre les considérations d'ordre structural et d'ordre catalytique.

Par traitement thermique, le nickel coprécipité se substitue au calcium dans le domaine de concentration défini ci-dessus (*cf.* 1°) avec formation d'une solution solide. La configuration électronique acquise par l'ion nickel, stabilisée par le réseau du phosphate tricalcique (phase β rhomboédrique), se révèle hautement favorable pour la déshydrogénation (*fig.* 4).

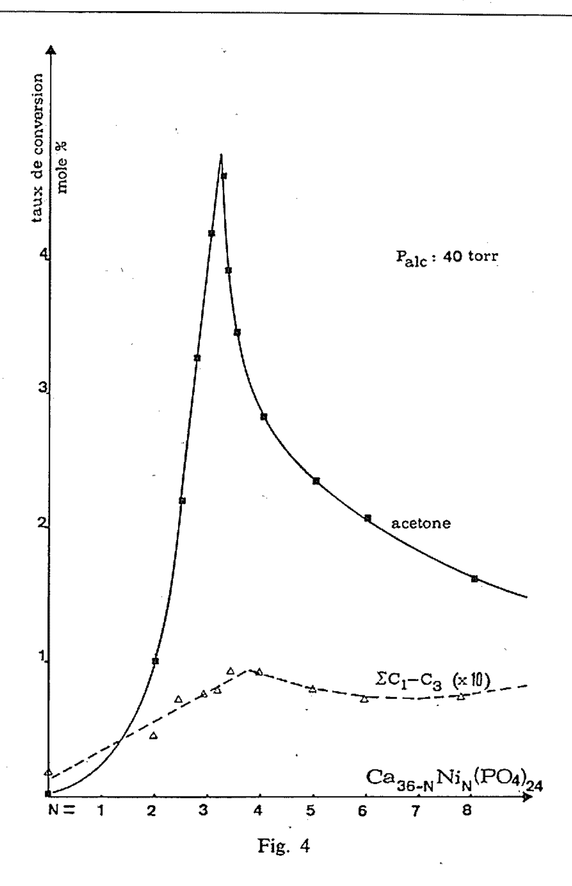


Fig. 4

La phase phosphate de nickel qui apparaît aussi au-delà de la limite de solubilité a une activité faible en déshydrogénation et entraîne un craquage notable. Elle nuit alors, au niveau du grain, à l'activité totale en provoquant l'abaissement de la formation d'acétone et l'augmentation nette des produits de craquage.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) B. DURAND, M. LENZI et A. L. BOULLÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, n° 2, p. 442.
(2) E. C. BRITTON, A. J. DIETZLER et C. NODDINGS, *I. E. C.*, 43 (12), 1951, p. 2871.
(3) V. S. IVASHINA et R. A. BUYANOV, *Kinetica i kataliz*, 11 (1), 1970, p. 160.
(4) J. L. GERMAIN, *La catalyse au laboratoire et à l'industrie*, Centre d'Act. Sc. et Techn., Lyon, 1966, p. 31.

J.-P. B. :
Laboratoire de Chimie,
École des Mines de Paris,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75272 *Paris-Cedex* 05;
M. L. :
Laboratoire d'Études des Matériaux catalytiques,
École Nationale Supérieure de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Filiation structurale de quelques phases de formule* ABF_5.

Note (*) de MM. **Jean-Michel Dance** et **Alain Tressaud**, transmise par M. Henri Moureu.

La comparaison des données cristallographiques relatives à diverses phases $A^{II}B^{III}F_5$ (A^{II} = Cr, Mn, Cd, Ca; B^{III} = élément 3 *d*, Al, Ga) permet de dégager entre elles des relations structurales.

Au cours des dernières années, de nombreux systèmes AF_2-BF_3 ont été étudiés sur le plan chimique ou cristallochimique [([1]) à ([4])]. Lorsque l'ion B^{3+} correspondait à un élément 3 *d*, à l'aluminium ou au gallium, des phases de formule $A^{II}B^{III}F_5$ n'apparaissaient que lorsque le rayon de l'ion divalent était supérieur à 0,8 Å. Nous nous sommes

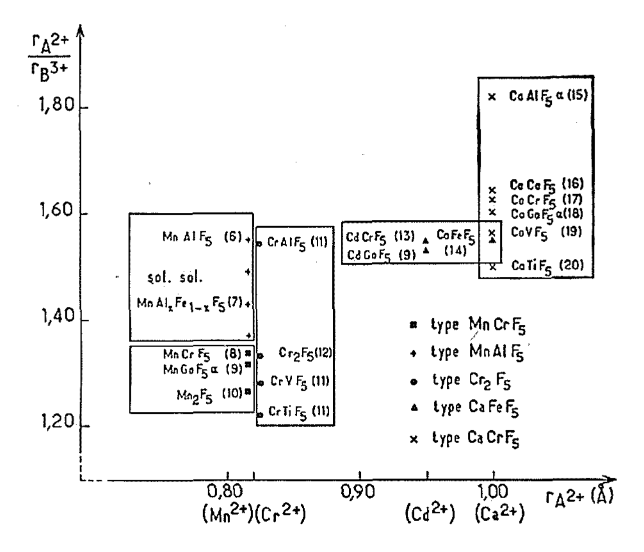


Fig. 1. — Structures de type ABF_5.

efforcés de dégager des relations structurales entre les réseaux cristallins obtenus lorsque le rayon de l'ion A^{2+} restait voisin de celui de B^{3+} (0,8 Å $< r_{A^{2+}} <$ 1 Å).

La figure 1 groupe l'ensemble de ces phases ABF_5 classées en fonction du rapport $r_{A^{2+}}/r_{B^{3+}}$ calculé selon R. D. Shannon et C. T. Prewitt ([5]) [([6]) à ([20])].

Lorsqu'un composé comportait deux variétés allotropiques, nous n'avons signalé que la phase basse température stable à 25°C.

Cinq types structuraux ont été mis en évidence; le tableau I en donne les paramètres cristallographiques. Malgré les différences sensibles de groupes spatiaux et de paramètres, il existe une analogie étroite entre les mailles cristallines.

La figure 2 donne les projections idéalisées des trois structures ayant fait l'objet d'une détermination précise : $MnAlF_5$ ([6]), Cr_2F_5 ([12]) et $CaCrF_5$ [([17]), ([21])]. L'ion B^{3+} comporte un environnement octaédrique régulier, les octaèdres $(BF_6)^{3-}$ sont liés par

TABLEAU I

Paramètres cristallographiques des divers types structuraux

Type	Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$MnAlF_5$	Orth. A $m a$ 2 ([6])	9,54	9,85	3,58	–
$MnCrF_5$	Orth. C $m m m$ ([8])	15,486	7,381	6,291	–
Cr_2F_5	Mon. C 2/c ([12])	7,773	7,540	7,440	124
$CaCrF_5$	Mon. C 2/c ([21])	9,005	6,472	7,533	116
$CaFeF_5$	Orth. C 2 2 2_1 ([14])	20,57	7,58	10,02	–

leurs sommets. Dans $MnAlF_5$ et Cr_2F_5, l'ion A^{2+} est également entouré par six atomes de fluor, mais en raison de la taille de l'ion Mn^{2+} et de l'effet Jahn-Teller de Cr^{2+}, son environnement est relativement distordu (*fig.* 2).

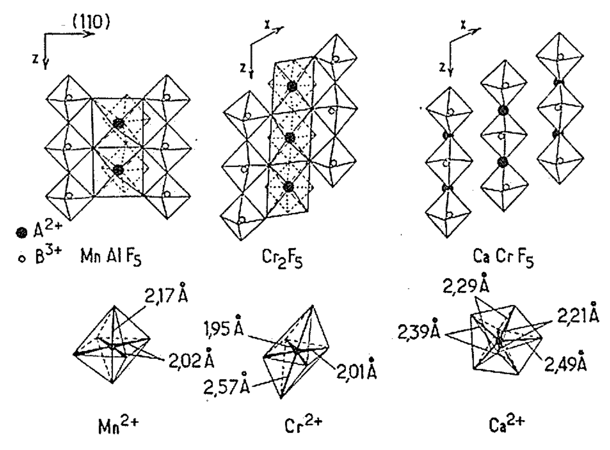
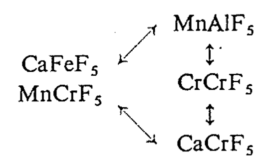


Fig. 2. — Représentations idéalisées de $MnAlF_5$, Cr_2F_5 et $CaCrF_5$. Environnement anionique du cation divalent.

D. Dumora, R. von der Mühll et J. Ravez ont montré antérieurement l'analogie structurale existant entre Cr_2F_5 et $CaCrF_5$ ([17]). Une translation du cation divalent de 1/4 de maille selon Oz lui permet de passer d'un site octaédrique dans Cr_2F_5 à un site bipyramidal à base pentagonale dans $CaCrF_5$. Lors de la substitution de Cr^{2+} par Ca^{2+}, le paramètre c varie peu, il est imposé en effet par les files d'octaèdres $(CrF_6)^{3-}$; mais le paramètre a croît notablement en raison de la différence de taille de Cr^{2+} et Ca^{2+} ; le paramètre b diminue car la compacité de la structure de $CaCrF_5$ est supérieure à celle de Cr_2F_5 selon Oy.

Il est possible de relier les mailles cristallographiques non seulement entre elles, mais aussi à celles des autres types structuraux :

Structure inconnue *Structure connue*



Le tableau II donne les relations entre paramètres.

TABLEAU II

Relations entre les mailles cristallographiques

	Cr_2F_5	$MnCrF_5$	$CaFeF_5$
$CaCrF_5$	$a_{CaCrF_5} > a_{Cr_2F_5}$	$a_{CaCrF_5} \sin 116° \sim (a/2)_{MnCrF_5}$	–
	$b_{CaCrF_5} < b_{Cr_2F_5}$	$b_{CaCrF_5} \sim c_{MnCrF_5}$	–
	$c_{CaCrF_5} \sim b_{Cr_2F_5}$	$c_{CaCrF_5} \sim b_{MnCrF_5}$	–
	$\beta_{CaCrF_5} \sim \beta_{Cr_2F_5}$		
$MnAlF_5$	$a_{MnAlF_5} \sim a_{Cr_2F_5} \sqrt{2} \sin 124°$	–	$a_{MnAlF_5} \sim c_{CaFeF_5}$
	$b_{MnAlF_5} \sim b_{Cr_2F_5} \sqrt{2}$	–	$b_{MnAlF_5} \sim (a/2)_{CaFeF_5}$
	$c_{MnAlF_5} \sim (c/2)_{Cr_2F_5}$	–	$c_{MnAlF_5} \sim (b/2)_{CaFeF_5}$

Une telle correspondance peut d'ailleurs être illustrée par l'analogie des spectres Debye-Scherrer de $CaFeF_5$ et de $MnAlF_5$ d'une part, de $MnCrF_5$ et de $CaCrF_5$ d'autre part (*fig.* 3).

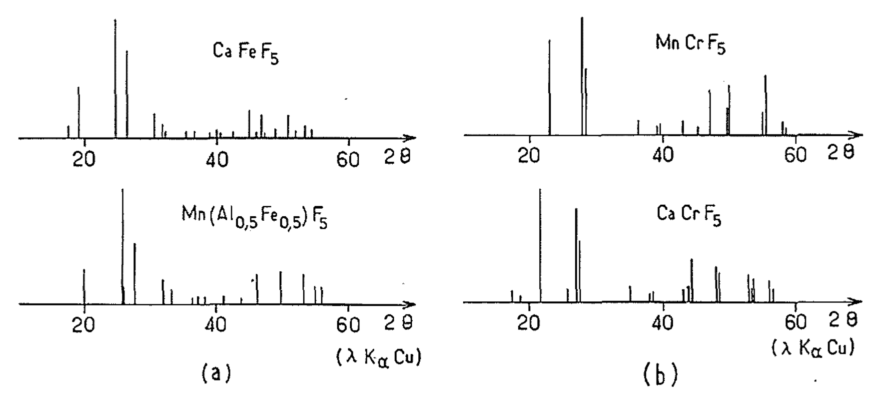


Fig. 3. — Comparaison des spectres Debye-Scherrer de $CaFeF_5$ et de $Mn(Al_{0,50}Fe_{0,50})F_5$ (*a*), de $MnCrF_5$ et de $CaCrF_5$ (*b*).

L'analogie pour $CaFeF_5$ et $MnAlF_5$ des rapports r^{A2+}/r^{B3+} pourrait expliquer la différence de structure entre $CaFeF_5$ et $CaCrF_5$, dans la mesure où elle permettrait d'envisager pour $CaFeF_5$ un environnement octaédrique distordu de Ca^{2+} identique à celui de Mn^{2+} dans $MnAlF_5$.

La filiation structurale entre $MnCrF_5$ et $CaCrF_5$ est plus difficile à établir, l'environnement du calcium serait en effet inhabituel pour le manganèse divalent.

Les hypothèses que nous avons formulées à partir des données cristallographiques des phases ABF_5 ne visent qu'à permettre une meilleure approche des problèmes, elles n'ont pas la prétention de se substituer à des études structurales approfondies.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) J. RAVEZ, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, 1968.

(2) J. GRANNEC, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, 1970.

(3) D. Dumora, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, 1971.

(4) R. von der Mühll, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, 1973.

(5) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.

(6) A. Rimsky, J. Thoret et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 407.

(7) A. Tressaud, J. M. Parenteau, J. M. Dance, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 565.

(8) G. Ferey, M. Leblanc, C. Jacoboni et R. de Pape, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 700.

(9) J. Chassaing et P. Julien, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 871.

(10) J. M. Dance et A. Tressaud, Résultats inédits.

(11) A. Tressaud, J. M. Dance, J. Ravez, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* (sous presse).

(12) H. Steinfink et J. H. Burns, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 823.

(13) A. de Kozak, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2184.

(14) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 1967, p. 1325.

(15) J. Ravez et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (7), 1967, p. 2545.

(16) J. Ravez, J. Grannec et R. von der Mühll, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1042.

(17) D. Dumora, R. von der Mühll et J. Ravez, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 561.

(18) J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller. *Bull. Soc. chim. Fr.*. (1), 1970, p. 64.

(19) J. C. Cretenet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 945.

(20) J. Ravez, M. Vassiliadis et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1876.

(21) Kang Kun Wu et I. D. Brown, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 593.

Université de Bordeaux I,
Laboratoire de Chimie Minérale Structurale,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude, en série hétérocyclique, de la réaction de Bradsher, de benzologation des composés aromatiques.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant, Norbert Bellinger** et Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation du dichloroéthoxyacétate d'éthyle avec l'allyl-2 benzo-[*b*] sélénophène et son dérivé méthylé en 5 conduit d'emblée au carbéthoxy-1 dibenzosélénophène et à son dérivé méthylé en 8. L'extension de cette réaction aux dérivés benzo-[*b*] sélénophéniques crotylés en 2 a échoué dès le départ, la préparation de ces composés donnant lieu à une transposition. Par contre les dérivés crotylés en 2 de la série du benzo-[*b*] furanne et du benzo-[*b*] thiophène conduisent aux dérivés attendus dibenzo furannique et dibenzothiophénique disubstitués en 1,2. A partir de ces composés la synthèse de nouveaux hétérocycles oxygénés et sulfurés pontés en 1,9 est décrite.

Récemment [(1), (2), (3)] la réaction de Bradsher modifiée a été utilisée en série benzo-[*b*] furannique et benzo-[*b*] thiophénique pour la synthèse de composés tricycliques comportant un groupement carbéthoxy en -1, par condensation ($SnCl_4$) des dérivés allyliques, (I) et (II), avec le dichloroéthoxyacétate d'éthyle.

Dans la série benzo-[*b*] sélénophénique les dérivés allylés en 2 (III) et (IV) (obtenus facilement par condensation du lithien correspondant avec le bromure d'allyle), conduisent respectivement au carbéthoxy-1 dibenzosélénophène (VII) et a son dérivé méthylé en 8 (X).

R'
—CH2—CH=CH—R
X

	X	R	R'
(I), (II), (III)	(O) (S) (Se)	H	H
(IV)	(Se)	H	CH_3
(V), (VI)	(O) (S)	CH_3	H

R8 R1 R2
X

	X	R_1	R_2	R_8
(VII), (X)	Se	$COOC_2H_5$	H	H (CH_3)
(VIII), (XI)	Se	COOH	H	H (CH_3)
(IX), (XII)	Se	H	H	H (CH_3)
(XIII), (XVIII)	O (S)	$COOC_2H_5$	CH_3	H
(XIV), (XIX)	O (S)	CH_2OH	CH_3	H
(XV), (XX)	O (S)	CH_2Cl	CH_3	H
(XVI), (XXI)	O (S)	$(CH_2)_2COOH$	CH_3	H
(XVII)	O	CH_2COOH	CH_3	H

Les acides (VIII) et (XI) obtenus par hydrolyse des esters (VII), (X) sont facilement décarboxylés (Cu, quinoléine) en hétérocycles (IX) et (XII).

Les crotyl-2 benzo-[*b*] furanne (V) et benzo-[*b*] thiophène (VI) s'obtiennent facilement par action du bromure de crotyle sur les dérivés lithiés correspondants. L'analogue sélénié n'a pu être isolé pur, la même réaction conduisant à partir du benzo-[*b*] sélénophène à un mélange complexe par suite d'une transposition en cours d'étude ([4]).

A partir de (V) et (VI) l'action du dichloroéthoxyacétate d'éthyle conduit avec d'assez bons rendements respectivement au carbéthoxy-1 méthyl-2 dibenzofuranne (XIII) et à son analogue sulfuré (XVIII); la réduction de ces esters ($LiAlH_4$) conduit aux alcools correspondants (XIV) et (XIX) transformés en les dérivés chlorométhylés ($SOCl_2$), (XV) et (XX).

La synthèse malonique donne accès aux acides β-(méthyl-2 dibenzofuryl-1) propionique (XVI) et β-(méthyl-2 dibenzothiényl-1) propionique (XXI). La cyclisation de ces acides (APP) conduit respectivement au dihydro-9.10 méthyl-1 oxo-8 10 H-cyclohepta-[*k*, *l*, *m*] dibenzofuranne (XXII) et à son analogue sulfuré (XXIII) réduits (selon Minlon) en dihydro-8.9 méthyl-1 10 H cyclohepta-[*k*, *l*, *m*] dibenzofuranne (XXIV) et dihydro-8.9 méthyl-1 10 H cyclohepta-[*k*, *l*, *m*] dibenzothiophène (XXV).

La réduction de la cétone (XXIII) au moyen de $NaBH_4$ donne l'alcool correspondant facilement déshydraté en méthyl-1 10 H cyclohepta-[*k*, *l*, *m*] dibenzothiophène (XXVI).

(XXII) X = O, (XXIII) X = S (XXIV) X = O, (XXV) X = S

(XXVI)

La cyclisation (APP ou Friedel-Crafts) de l'acide méthyl-2 dibenzofuryl-1 acétique (XVII) homologue inférieur de (XVI) n'a pu être réalisée conformément aux résultats de la bibliographie ([5]).

Description des composés obtenus :

(III) $C_{11}H_{10}Se$, $É_{0,9}$ 115°, n_D^{20} 1,5630. (IV) $C_{12}H_{12}Se$, $É_1$ 131°, n_D^{20} 1,6247; picrate $C_{19}H_{13}O_2SeN_3$, aiguilles rouges (alcool absolu), F 139°; TNF $C_{26}H_{15}O_7SeN_3$, aiguilles grenat (alcool absolu), F 199°. (V) $C_{12}H_{12}O$, $É_1$ 95°, n_D^{20} 1,5579. (VI) $C_{12}H_{12}S$, $É_1$ 118°, n_D^{20} 1,6054. (VII) $C_{15}H_{12}O_2Se$, $É_1$ 225°, paillettes beiges (benzène-éther de pétrole), F 56°. (VIII) $C_{13}H_8O_2Se$, paillettes incolores (benzène), F 216°; amide de cet acide $C_{13}H_9OSeN$,

paillettes incolores (alcool), F 260°. (IX) Dibenzosélénophène $C_{12}H_8Se$; paillettes incolores (alcool), F 78° [F 78° (6)]; picrate $C_{18}H_{16}O_7SeN_3$, paillettes jaunes (alcool absolu), F 187°. (X) $C_{18}H_{14}O_2Se$, $É_2$ 205°, paillettes incolores (alcool) F 67°; acide (XI) correspondant $C_{14}H_{10}O_2Se$, aiguilles incolores (benzène), F 211°, amide de cet acide $C_{14}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 261° (XII) $C_{13}H_{10}Se$, paillettes incolores (alcool), F 76°; picrate $C_{19}H_{13}O_7SeN_3$, paillettes rouges (alcool absolu), F 119°,5; TNF $C_{28}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 177°,5. (XIII) $C_{16}H_{14}O_3$, $É_2$ 180°, huile incolore, n_D^{20} 1,5996. (XIV) $C_{14}H_{12}OS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 113°,5. (XV) $C_{14}H_{11}OCl$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 109°; acide méthyl-2 (dibenzofurylméthyl-1) malonique $C_{17}H_{14}O_5$, paillettes incolores (benzène), F 234°,5; acide (XVI) correspondant $C_{16}H_{14}O_3$, aiguilles incolores (benzène), F 122°,5 après fusion à 101° et résolidification. (XVII) $C_{18}H_{12}O_3$, paillettes incolores (benzène), F 199°,5, amide correspondant $C_{15}H_{13}O_2N$, fines aiguilles incolores (benzène), F 208°,5. (XVIII) $C_{16}H_{14}O_2S$, $É_{1,5}$ 197°, huile jaune; alcool correspondant (XIX) $C_{14}H_{12}O_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 137°, dérivé chlorométhylé correspondant (XX), huile visqueuse utilisée sans autre purification. Méthyl-2 (dibenzothiényl méthyl-1) malonate d'éthyle $C_{21}H_{22}O_4S$, $É_1$ 232°, paillettes incolores (benzène), F 93°; acide malonique correspondant $C_{17}H_{14}O_4S$, paillettes incolores (benzène), F 230°; acide correspondant (XXI), $C_{16}H_{14}O_2S$, paillettes incolores (benzène) F 171°; amide correspondant $C_{16}H_{15}OSN$, paillettes incolores (benzène), F 193°. (XXII) $C_{16}H_{12}O_2$, paillettes incolores (alcool), F 130°; oxime $C_{16}H_{13}O_2N$, paillettes incolores (benzène), F 229°. (XXIII) $C_{16}H_{12}OS$, paillettes jaune beige (alcool), F 140°. (XXIV) $C_{16}H_{14}O$, paillettes incolores (alcool), F 76°; picrate $C_{22}H_{17}O_8N_3$, paillettes jaune d'or (alcool absolu), F 105°. (XXV), $C_{16}H_{14}S$, paillettes incolores (alcool), F 83°; picrate, $C_{22}H_{17}O_7SN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 121°. (XXVI) $C_{16}H_{12}S$ paillettes jaunes (alcool), F 121°; picrate $C_{22}H_{15}O_7SN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 104°.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) M. AHMED, J. ASHBY et O. METH-COHN, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1094.
(2) M. AHMED, J. ASHBY, M. AYAD et O. METH-COHN, J. *Chem. Soc.*, Perkin I, 1973, p. 1099.
(3) J. ASHBY, M. AYAD et O. METH-COHN, J. *Chem. Soc.*, Perkin I, 1973, p. 1104.
(4) N. BELLINGER, *Thèse de Doctorat d'État* (à paraître).
(5) A. V. DENDY, J. H. P. TYMAN et W. B. WHALLEY, J. *Chem. Soc.*, 1963, p. 4040.
(6) *Chemistry of Carbon Compounds* (E. H. Rodd), IV^A, 1957, p. 243.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminométhylation sélective des phénylpropargylamines.*
Note (*) de MM. **Marcel Miocque** et **Jean-Michel Vierfond**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les conditions permettant l'aminométhylation sélective des propargylanilines au niveau de la fonction acétylénique vrai ou du cycle aromatique sont précisées. La substitution au niveau de la triple liaison s'effectue régulièrement dans les trois cas étudiés : propargylaniline, N-méthyl- et N-éthylpropargylanilines, alors que seules les deux amines tertiaires donnent des dérivés aminométhylés sur le cycle.

Poursuivant l'étude des aminométhylations sélectives de dérivés plurifonctionnels [(1), (2)], nous avons appliqué la réaction de Mannich à des amines aromatiques dont l'azote porte un substituant acétylénique vrai (composés **1** à **3**).

R, $CH_2-C\equiv CH$ — N — C_6H_5

1 : $R = H$; **2** : $R = CH_3$; **3** : $R = C_2H_5$

Chacune de ces amines offre deux points d'attaque à l'aminométhylation : substitution à la fonction acétylénique selon (I *a*) ou au noyau selon (I *b*).

(*a*) : $C_6H_5-N(R)-CH_2-C\equiv C-CH_2-N<$ ← [HCHO, HN<, (Cu^{++})] — $C_6H_5-N(R)-CH_2-C\equiv CH$ — [HCHO, HN<, ($H^{\oplus}$)] → (*b*) : p-($>N-CH_2$)$C_6H_4-N(R)-CH_2-C\equiv CH$

(I)

De plus, l'amine secondaire **1** présente une possibilité supplémentaire reconnue notamment dans le cas de la N-méthylaniline (3) et consistant en une substitution selon le schéma (II);

$$\text{(II)} \qquad \mathbf{1} \xrightarrow[\text{HN}<]{\text{HCHO}} C_6H_5-N(CH_2-N<)-CH_2-C\equiv CH$$

Nous avons adapté les données de la bibliographie en vue de réaliser, dans trois séries d'expériences, ces diverses possibilités.

1. Substitution a la fonction acétylénique. — Chauffées dans le dioxanne avec du trioxyméthylène et une amine secondaire, en présence d'acétate de cuivre, les aryl amines **1**, **2**, **3**, forment régulièrement des dérivés de type (I *a*) (tableau I).

Tableau I : *Composés* (I *a*)

	R	Rdt (%)	Constantes (°C)	Amine secondaire
4.........	H	58	$\acute{E}_{0,1}$ 124-126	HN $(CH_3)_2$
5.........	$-CH_3$	86	$\acute{E}_{0,5}$ 125-126	HN $(CH_3)_2$
6.........	$-CH_3$	78	$E_{0,1}$ 142	HN⟨cycle⟩
7.........	$-C_2H_5$	73	$\acute{E}_{0,1}$ 116-118	HN $(CH_3)_2$

La structure de ces dérivés se vérifie aisément : absence de précipitation par le nitrate d'argent, disparition de la bande à 3 300 cm^{-1} [$\nu(\equiv C-H)$] déplacement de la fréquence 2 140 à 2 230 cm^{-1}; spectre de RMN ne présentant plus le signal du proton acétylénique, mais comportant un massif (6,4 à $7{,}2.10^{-6}$) correspondant à *cinq* protons aromatiques.

2. Substitution au noyau. — Les amines **2** et **3** (0,1 mole) chauffées avec de l'aldéhyde formique (0,1 mole) en présence d'acide acétique (0,2 mole) subissent, comme le laissaient prévoir les antériorités ([4]), une aminométhylation au noyau. Les diamines (I *b*) (tableau II) se forment avec des rendements médiocres. Leur structure est prouvée par la conservation des caractères liés à la fonction acétylénique vraie (précipitation du nitrate d'argent); fréquences infrarouges 2 140 cm^{-1} [$\nu(-C\equiv C-)$] et 3 300 cm^{-1} [$\nu(\equiv C-H)$], ainsi que par deux éléments déterminants du spectre de RMN : signal à $2{,}1.10^{-6}$ (un proton acétylénique) et massif entre 6,5 et $7{,}2.10^{-6}$ (4 protons aromatiques), dédoublé sous l'influence du substituant para.

Tableau II : *Composés* (I *b*)

	R	Rdt (%)	Constantes (°C)	Amine secondaire
8...........	CH_3	38	$\acute{E}_{0,5}$ 140-145	HN⟨cycle⟩
9...........	C_2H_5	36	$E_{0,8}$ 150-155	HN⟨cycle⟩

3. Cas de la N-monopropargylaniline **1**. — La N-monopropargylaniline **1** manifeste un comportement particulier : la fonction acétylénique réagit comme prévu pour former la base de Mannich **4**, en présence d'un sel de cuivre.

En revanche, les aminométhylations liées directement ou indirectement à l'intervention de l'azote ont échoué : les composés de type (I *b*) ou (II) n'ont pu être isolés.

Nous avions déjà constaté que les anilines secondaires réagissent avec de moins bons rendements que les homologues tertiaires en raison sans doute, des effets donneurs moins marqués au niveau de l'azote ([4]).

On peut invoquer, en outre, pour rendre compte de ces échecs, un clivage partiel de N-monopropargylaniline sous l'action de la pipéridine comme celui qu'a observé Wolf ([5]). Une explication plus générale est fondée sur l'hypothèse d'une allénisation de la propargylaniline : le doublet de l'azote serait alors délocalisé non seulement en direction du noyau, mais également de la fonction allénique, ce qui diminuerait à la fois son caractère nucléophile et son pouvoir activant vis-à-vis du noyau. A défaut de vérification directe, cette hypothèse est étayée par la présence, dans le spectre infrarouge de la propargylaniline, d'une bande à 1 935 cm^{-1} plus importante que la bande 2 140 cm^{-1} due à la triple liaison. De plus, elle s'accorde avec la variation des pKa selon ([6]) lorsqu'on passe de l'éthylaniline (pKa = 5,1) à la méthylaniline (pKa = 4,8) et à la propargylaniline (pKa = 3,07).

(*) Séance du 9 juillet 1973.

([1]) J. A. Gautier, M. Miocque et Dang Quoc Quang, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3731.
([2]) J. A. Gautier, M. Miocque et L. Mascrier-Demagny, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 778.
([3]) M. Miocque et J. M. Vierfond, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1274.
([4]) M. Miocque et J. M. Vierfond, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1896, 1901 et 1907.
([5]) V. Wolf et D. Ramin, *Ann.*, 30, 1960, p. 633.
([6]) E. Folkers et O. Runquist, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 830.

U. E. R. de Chimie thérapeutique,
Laboratoire de Chimie organique
Centre Universitaire,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'éthérification des oléfines. Étude du mécanisme réactionnel dans le cas de l'addition du méthanol au cyclohexène et au cycloheptène.* Note (*) de MM. **Jacques Guenzet, Nguyen Ngoc Chieu** et **Marcel Camps**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction d'addition électrophile du méthanol au cyclohexène et au cycloheptène a été étudiée. Cette réaction est catalysée par H_2SO_4. La constante expérimentale de vitesse, k_{ex}, est du premier ordre, par rapport à l'oléfine. La relation $\log k_{ex} = \alpha H_0 + \beta$ est vérifiée. H_0, fonction d'acidité de Hammett, a été établie pour les mélanges méthanol-H_2SO_4 jusqu'à 5 mol.l^{-1}. α est voisin de —0,70. L'entropie d'activation de la réaction vaut environ 20 cal.mol.$^{-1}$.K^{-1}.

Des travaux récents [(1), (2), (3)] portant sur l'hydratation et l'estérification des oléfines ont montré que ces réactions sont régies par des mécanismes similaires. Dans les deux cas, les effets isotopiques cinétiques de solvant ont permis de conclure à une catalyse acide générale. Le transfert du proton constitue l'étape lente du processus; le carbocation formé réagit sur le nucléophile du milieu pour fournir respectivement l'alcool ou l'ester correspondant à l'oléfine.

Jusqu'à présent, peu de travaux ont été effectués sur l'addition électrophile d'alcools aux oléfines (formation d'éther). Quelques brevets [(4), (5), (6)] et un article d'Evans et Halpen (7), traitent de ce sujet. Les brevets ne mentionnent pas de mécanisme; par contre, Evans et Halpen proposent, pour l'équation cinétique, la relation :

$$(1)\qquad \frac{-d\,[\text{oléfine}]}{dt} = k\,[\text{oléfine}]\,[\text{acide catalyseur}].$$

L'acide catalyseur est l'acide paratoluène sulfonique. La relation (1) exprime que la constante expérimentale de vitesse est une fonction linéaire de la concentration en acide catalyseur. Ces auteurs ont utilisé une gamme de concentrations très faibles de 0,005 à 0,02 mol.l^{-1} ce qui ne nous paraît pas assez étendu pour assurer la validité de la relation (1).

Nous avons entrepris l'étude cinétique, à 44°C, de l'addition du méthanol anhydre au cyclohexène et cycloheptène. L'oxyde de méthyle et de cyclohexyle ainsi que l'oxyde de méthyle et de cycloheptyle ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse, par référence à ces mêmes éthers préparés par réaction de l'iodure de méthyle sur le cyclohexanolate et le cycloheptanolate de sodium. L'acide catalyseur est l'acide sulfurique à 100 %. L'évolution de la concentration en oléfine, en fonction du temps, a été suivie par dosage iodométrique des doubles liaisons.

Nous avons d'abord vérifié que la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à l'oléfine (*cf.* tableaux I et II).

TABLEAU I

Variation de k_{ex} en fonction de la concentration en cyclohexène.

$[H_2SO_4]$ = 1,83 mol.l^{-1}; t = 44°C.

Cyclohexène (mol.l^{-1})......	0,050	0,153	0,252	0,368
$10^6.k_{ex}$ (s^{-1})......................	23,0	21,9	19,1	19,1

TABLEAU II

Variation de k_{ex} en fonction de la concentration en cycloheptène.

$[H_2SO_4]$ = 1,83 mol.l^{-1}; t = 44°C.

Cycloheptène (mol.l^{-1})	0,045	0,138	0,210	0,349
$10^6.k_{ex}$ (s^{-1})	6,84	6,70	6,92	7,32

Les tableaux I et II nous montrent que k_{ex} reste constant à 5 % près quand la concentration en oléfine varie.

Nous avons ensuite établi la correspondance entre k_{ex} et la concentration en catalyseur comme le montrent les tableaux III et IV.

TABLEAU III

Variation de k_{ex} en fonction de la concentration en acide sulfurique.

[Cyclohexène] = 0,250 mol.l^{-1}; t = 44°C.

$[H_2SO_4]$ mol.l^{-1}	0,36	0,74	1,10	1,46	1,83	2,21
$10^6.k_{ex}$ (s^{-1})	4,79	6,27	6,48	10,2	19,1	25,5

TABLEAU IV

Variation de k_{ex} en fonction de la concentration en acide sulfurique.

[Cycloheptène] = 0,240 mol.l^{-1}; t = 44°C.

$[H_2SO_4]$ mol.l^{-1}	0,37	0,71	1,08	1,45	1,82	2,18	2,53
$10^6.k_{ex}$ (s^{-1})	2,16	3,83	3,89	5,27	6,92	13,5	17,8

La relation (1) ne peut être ici vérifiée. Nous avons fait appel à la fonction d'acidité H_0 de Hammett ([8]). Dans ce but, la détermination des valeurs de H_0 pour les mélanges méthanol-acide sulfurique jusqu'à la concentration de 5 mol.l^{-1} en acide sulfurique (acide sulfurique à 100 %) a été effectuée. Deux indicateurs ont été utilisés : la nitro-2 aniline et la chloro-2 nitro-4 aniline (*cf.* tableau V).

TABLEAU V

Fonction d'acidité H_0 de Hammett pour les mélanges méthanol-acide sulfurique.

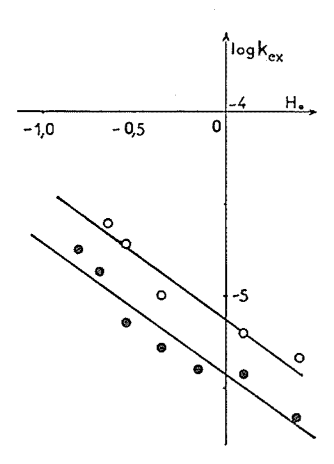
Nitro-2 aniline pKa = — 0,30.

$[H_2SO_4]$ mol.l^{-1}	0,063	0,127	0,636	0,956	1,272	1,600	2,54	2,80	4,66
H_0	0,78	0,49	—0,01	—0,17	—0,36	—0,49	—0,54	—0,81	—1,65

Chloro-4 nitro-2 aniline pKa = — 1,03.

$[H_2SO_4]$ mol.l^{-1}	0,636	2,54	3,60	5,00
H_0	0,25	—0,76	—1,12	—2,18

Le graphe de la fonction $\log k_{cx} = f(H_0)$ est représenté dans la figure.



On constate que la relation expérimentale $\log k_{cx} = \alpha H_0 + \beta$ est vérifiée, comme elle l'est dans le cas de l'hydratation et de l'estérification des oléfines [(1), (2), (3)].

L'entropie d'activation de la réaction d'éthérification du cyclohexène et du cycloheptène est largement positive (+20 cal. mol^{-1}. K^{-1} environ); les valeurs de ces entropies d'activation sont rassemblées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Entropie d'activation de la réaction d'éthérification du cyclohexène et du cycloheptène.

t (K)	293	308	317	323
$\Delta S^{\neq}$ cal.mol.$^{-1}$.K^{-1} (*a*)	20,7	20,6	20,5	20,4
$\Delta S^{\neq}$ cal.mol.$^{-1}$.K^{-1} (*b*)	19,6	19,4	19,4	19,3

(*a*) réaction d'éthérification du cyclohexène.
(*b*) réaction d'éthérification du cycloheptène.

Ceci nous conduit à proposer le mécanisme réactionnel suivant :

$$CH_3OH + H_2SO_4 \overset{K_1}{\rightleftarrows} CH_3OH_2^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$$

$$\rangle\!=\!\langle + CH_3OH_2^{\oplus} \overset{K_2}{\rightleftarrows} \left[\rangle\!=\!\langle \ldots H \ldots \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}} - CH_3 \right]^{+} \underset{k}{\overset{\text{lent}}{\rightarrow}} \text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}\overset{\oplus}{C}\!\langle + CH_3OH$$

complexe de transition C

$$\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}\overset{\oplus}{C}\!\langle + CH_3OH \xrightarrow{\text{rapide}} \text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\text{-}OCH_3 + H^{\oplus}$$

$$H^{\oplus} + CH_3OH \overset{K_3}{\rightleftarrows} CH_3OH_2^{\oplus}$$

L'équation des vitesses peut alors s'écrire :

$$v = \frac{k\,K_2\,\gamma_{olf}}{\gamma_C}\left[\;\right)\left(\;\right]a_{CH_3OH_2^{\oplus}},$$

où γ_{olf} et γ_C sont respectivement les coefficients d'activité de l'oléfine et du complexe de transition C; $a_{CH_3OH_2^{\oplus}}$ est l'activité de $CH_3OH_2^{\oplus}$.

En introduisant h_0 et H_0, il s'ensuit :

$$v = \frac{k\,K_2\,\gamma_{olf}\,\gamma_{BH^+}}{\gamma_C\,\gamma_B}\left[\;\right)\left(\;\right]h_0,$$

où γ_B et γ_{BH^+} sont les coefficients d'activité de l'indicateur coloré et de son acide conjugué.

Par conséquent :

$$k_{ex} = k\,K_2\,\frac{\gamma_{olf}\,\gamma_{BH^+}}{\gamma_C\,\gamma_B}\,h_0.$$

Nous retrouvons ainsi l'ordre 1 par rapport à l'oléfine et la dépendance linéaire entre $\log k_{ex}$ et H_0 :

$$\log k_{ex} = \alpha\,H_0 + \beta.$$

Mais ici, α est égal à — 0,70 alors que α théorique vaut — 1.

(*) Séance du 25 mai 1973.

(1) J. C. Simandoux, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4403.
(2) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 671.
(3) J. Guenzet et M. Camps, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2637.
(4) C. G. Lodeman, Brevet US, 2.428.119, 30 septembre 1947.
(5) E. R. Gilliand, Brevet CAN., 380.240, 21 mars 1939.
(6) B. P. Lien, Brevet US, 2.399.126, 23 avril 1946.
(7) A. G. Evans et J. Halpen, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 1034.
(8) F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique*, Gordon et Breach, 1969, p. 21.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran ès Sénia.
République algérienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du n-butyllithium sur quelques dialkyl et bis-diméthylamido phosphates allyliques.* Note (*) de MM. **Georges Sturtz** et **Bernard Corbel,** présentée par M. Henri Normant.

L'action du *n*-butyllithium sur des dialkyl et bis-diméthylamidophosphates allyliques conduit à un mélange d'α-hydroxyphosphonates ou phosphonamides et d'acides carboxyliques saturés. La formation des phosphonates s'explique par une transposition carbanion phosphate-anion phosphonate et celle des acides carboxyliques par la formation d'un bianion. La réactivité de ce bianion laisse apparaître de réelles qualités en synthèse organique.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit la réaction du *n*-butyllithium sur des dialkyl et bis-diméthylamidophosphates benzyliques. Nous avons ainsi mis en évidence une nouvelle réaction de transposition phosphate-phosphonate. Si en série benzylique les α-hydroxyphosphonates sont obtenus presque quantitativement selon (*a*),

$$(a)\quad A_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-CH_2-C_6H_4X \xrightarrow[-70^\circ C\ THF]{n\text{-}C_4H_9Li} A_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_4X$$

en série allylique (*b*), nous isolons, non seulement des α-hydroxyphosphonates, mais aussi des acides carboxyliques dont nous interpréterons la formation :

$$(b)\quad A_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-CH_2-CH=CH-R$$

$$\xrightarrow[-70^\circ C\ THF]{n-C_4H_9Li} A_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH-R+R-CH_2-CH_2-CO_2H$$

$$A=C_2H_5O-,\quad (CH_3)_2N-$$

$$R=-H,\quad -CH_3,\quad -C_6H_5,\quad -CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$$

TRANSPOSITION CARBANION PHOSPHATE-ANION PHOSPHONATE. — Les phosphates et phosphoramidates d'alcène-2 yle opposés au *n*-butyllithium dans le THF à basse température conduisent aux α-hydroxyphosphonates ou phosphonamides correspondants avec des rendements moyens. Nous ne donnerons ici que les caractéristiques des α-hydroxyphosphonamides obtenus, les α-hydroxyphosphonates étant déjà décrits dans la littérature [2] :

$$[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH_2$$

[$C_7H_{17}N_2O_2P$, Rdt 50 %, F 94°C (éther)];

$$[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH-CH_3$$

[$C_8H_9N_2O_2P$, Rdt 50 %, huile, n_D^{21} 1,4765].

*c

Il est probable que nous avons affaire à la même réaction que celle obtenue à partir des phosphates benzyliques. Dans l'approche du mécanisme nous pouvons faire une analogie avec la transposition de Wittig mais on ne peut exclure la possibilité d'une substitution nucléophile intramoléculaire que nous pouvons représenter par

$$A_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-\overset{\ominus}{C}H-CH=CH-R \rightarrow A_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{C}H-CH=CH-R$$

Le traitement du milieu réactionnel par le chlorure d'acétyle nous permet d'obtenir des esters. Les caractéristiques des quelques produits obtenus sont données ci-après :

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}H-CH=CH_2$$

[$C_9H_{17}O_5P$, Rdt 72%, $E_{0,01}$ 88°C, n_D^{20} 1,4331],

$$(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}H-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

[$C_{16}H_{29}O_5P$, Rdt 75%, $E_{0,01}$ 130°C, n_D^{20} 1,4665].

Dans le cas des phosphoramidates nous obtenons toujours un mélange de deux esters :

$$\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}H-CH=CH-CH_3\\ [(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_3\end{matrix}\right\} C_{10}H_{21}N_2O_3P,$$

$$\text{Rdt } 80\% \left\{\begin{matrix}60\%\ (^*)\\ 40\%\ (^*)\end{matrix}\right. \quad E_{0,05}\ 120\text{-}130^\circ C$$

$$\left.\begin{matrix}[(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}H-CH=CH_2\\ [(CH_3)_2N]_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}=CH-CH_3\end{matrix}\right\} C_9H_{19}N_2O_3P,$$

$$\text{Rdt } 70\% \left\{\begin{matrix}50\%\ (^*)\\ 50\%\ (^*)\end{matrix}\right. \quad E_{0,01}\ 90\text{-}100^\circ C$$

(*) Quantités relatives déterminées par RMN.

L'acétate d'énol peut être isolé pur dans les conditions suivantes :

$$[(CH_3)_2N]_2P(=O)-OCH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[-70^{\circ}C\ THF]{(1)\ n-C_4H_9Li\ excès\ (2)\ CH_3COCl} [(CH_3)_2N]_2P(=O)-C(OCOCH_3)=CH-CH_3$$

FORMATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES SATURÉS. — Ils sont obtenus par extraction acide du milieu réactionnel préalablement extrait en milieu basique. Les rendements sont variables suivant la quantité de butyllithium utilisée :

Si le substrat est un phosphate de dialkyle allylique et si le butyllithium est en quantité stœchiométrique, le pourcentage d'acide obtenu est faible, 5 à 15 %. Si le substrat est un phosphoramidate, l'acide carboxylique saturé est obtenu avec un rendement de 25 à 35 %. Si le butyllithium est utilisé en excès, on récupère ces acides avec des rendements voisins de 65 %.

Nous pouvons expliquer la formation de ces acides et la formation des acétates d'énols, précédemment décrits, par le schéma suivant :

$$A_2P(=O)-O-CH_2-CH=CH-R \ (\mathbf{1}) \xrightarrow{n-C_4H_9Li} A_2P(=O)-CH(O^-)-CH=CH-R \ (\mathbf{2})$$

$$\mathbf{2} \xrightarrow{n-C_4H_9Li} A_2P(=O)-\overset{\ominus}{C}(O^-)-CH=CH-R \ (\mathbf{3}) \longleftrightarrow A_2P(=O)-C(O^-)=CH-\overset{\ominus}{C}H-R \ (\mathbf{4})$$

$$\xrightarrow{H_2O} R-CH_2-CH_2CO_2H \ (\mathbf{5})$$

$$\xrightarrow{CH_3COCl} A_2P(=O)-C(OCOCH_3)=CH-CH_2R \ (\mathbf{6})$$

$$\xrightarrow{R'X} (R)(R')CH-CH_2-CO_2H \ (\mathbf{7})$$

L'atome d'hydrogène porté par le carbone en α du phosphore dans l'anion phosphonate **2** doit être aussi acide que les protons en α du groupe phosphonate et, dès la formation de **3**, le bilan réactionnel se trouve sous la dépendance des vitesses des substitutions électrophiles des deux réactions. C'est ce qui explique la formation d'acide dans les conditions stœchiométriques. De tels oxanions-carbanions **3** ont été récemment invoqués ([3]) pour expliquer l'isomérisation d'allyl-phényl éther en propiophénone sous l'action de ce même butyllithium. La forme mésomère **4** permet de rendre compte de la formation de l'acide saturé **5** [on sait en effet que les α-cétophosphonates s'hydrolysent facilement en milieu acide ([4])] et nous a fait envisager l'étude de condensation d'agents électrophiles afin d'obtenir des composés tels que **7**.

C'est ainsi que par addition inverse du phosphoramidate d'allyle sur le butyllithium à basse température et condensation d'un agent électrophile, on a réalisé les réactions suivantes :

$$n\text{-}C_4H_9Li \text{ excès} + [(CH_3)_2N]_2P(=O)OCH_2-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow{ICH_3} CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H \quad (45\%)$$

$$\xrightarrow{IC_3H_7} CH_3-(CH_2)_4-CO_2H \quad (45\%)$$

$$\xrightarrow{Br-(CH_2)_3-Br} HO_2C-(CH_2)_7-CO_2H \quad (32\%)$$

$$\xrightarrow{(CH_3)_2CH-CHO} \text{lactone: } O{=}C\!<\!\underset{O}{}\!>\!CH-CH(CH_3)_2 \text{ (cycle } C(=O)-CH_2-CH_2-CH-O) \quad (47\%)$$

Ces premiers résultats sont très encourageants; aussi, cette étude est poursuivie pour définir les conditions optimales de stabilité de ce bi-anion et ses potentialités en synthèse organique.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) B. Corbel et G. Sturtz, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1807.

(2) A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 73, 1950, p. 499; *Chem. Abstr.*, 45, 2856 *h*. — I. N. Azerbaev, T. G. Sarbaev et E. K. Gafurov, *Sb. Statei Aspir. Soiskatelli, Min Vyssh. Sredn. Spets. Obrazov. Kaz. S. S. R., Khim. Khim. Tecklmol.*, 6, 1967, p. 83; *Chem. Abstr.*, 70, p. 115-233. — E. K. Fields, U. S. 2.579.810, 1951, *Chem. Abstr.*, 46, 6141 *a*. — S. Z. Ivin, V. K. Promonenkov et R. G. Myakisheva, *Khim. Org. Soedin Fosfora, Akad. Nauk. S. S. S. R. otd. obsheh. Tekh. Khim.*, 1967, p. 148; *Chem. Abstr.*, 69, 43991 *r*.

(3) D. R. Dimmel et S. B. Gharpure, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3991.

(4) K. D. Berlin et H. A. Taylor, *J. Org. Chem.*, 86, 1964, p. 3862.

Université de Bretagne occidentale,
Laboratoire de Chimie hétéro-organique,
U. E. R. Sciences,
6, *avenue Victor-Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination de la pression de décomposition d'un solide par un procédé catalytique. Application à la décomposition du carbonate d'argent.* Note (*) de MM. **Michel Soustelle** et **Robert Bardel**, présentée par M. Georges Champetier.

On améliore la rapidité de la mesure de la pression de décomposition d'un solide en déterminant, à une température donnée, la pression de gaz qui annule la vitesse de la réaction de décomposition. La précision des résultats est augmentée en réalisant la décomposition à une vitesse élevée en présence d'un deuxième gaz qui catalyse la réaction. Sur l'exemple du carbonate d'argent, décomposé en présence de vapeur d'eau, les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec les méthodes dynamiques classiques.

La méthode dynamique la plus courante pour déterminer expérimentalement le diagramme pression-température ainsi que les variations d'enthalpie et d'entropie d'un équilibre hétérogène du type

$$\text{solide 1} \rightleftarrows \text{solide 2} + \text{gaz}$$

est la méthode des montées en température. Un échantillon du solide 1 est soumis à une augmentation régulière, en général linéaire, de la température sous une pression P_1 du gaz produit par la réaction. Par thermogravimétrie ou par analyse thermique différentielle, on détermine la température T_1 à laquelle la courbe enregistrée s'écarte de la ligne de base. On admet que le couple (P_1, T_1) appartient au diagramme d'équilibre. En recommençant la mesure pour d'autres valeurs $P_2, P_3, \ldots, P_i, \ldots$ de la pression du gaz, on peut tracer le diagramme d'équilibre $P_i(T_i)$.

Cette méthode conduit toujours à une température de décomposition trop élevée sous une pression donnée. Cette erreur systématique a deux causes essentielles :

a. Une décomposition se déroule suivant le processus de germination-croissance très souvent caractérisé par une période de latence pendant laquelle la température continue de croître sans que la courbe enregistrée s'écarte de la ligne de base.

b. L'existence d'une pression de décomposition à une température donnée n'a de sens que si les effets thermodynamiques des phénomènes de surface sont négligeables devant les effets de volume du phénomène; or, ces conditions ne sont presque jamais remplies au début de la décomposition en période de formation des germes.

A partir du diagramme $P_i(T_i)$ on peut calculer la variation d'enthalpie par l'équation de Vant'Hoff; mais il faut remarquer que l'erreur systématique sur le couple (P_i, T_i) est plus importante aux basses températures qu'aux températures élevées à cause de l'augmentation de vitesse des phénomènes avec ce paramètre; ceci entraîne une erreur importante sur la variation d'enthalpie.

Nous avons reporté sur la figure 1 la courbe expérimentale obtenue par thermogravimétrie pour la décomposition du carbonate d'argent avec une montée linéaire en

température de 2°C/h. Cette courbe est fortement décalée vers la droite sur le diagramme, c'est ainsi par exemple qu'à 170°C on trouve une pression de décomposition de 72 Torr au lieu de 150 Torr. La variation d'enthalpie calculée est de 28 kcal/mole alors que la mesure au microcalorimètre Calvet donne 20 ± 1 kcal/mole.

Nous proposons une nouvelle méthode dynamique dont le principe est le suivant. A une température donnée, la vitesse de décomposition du solide 1 est fonction de la pression du gaz. Cette vitesse doit s'annuler pour la pression d'équilibre. Il en est de même pour la réaction inverse.

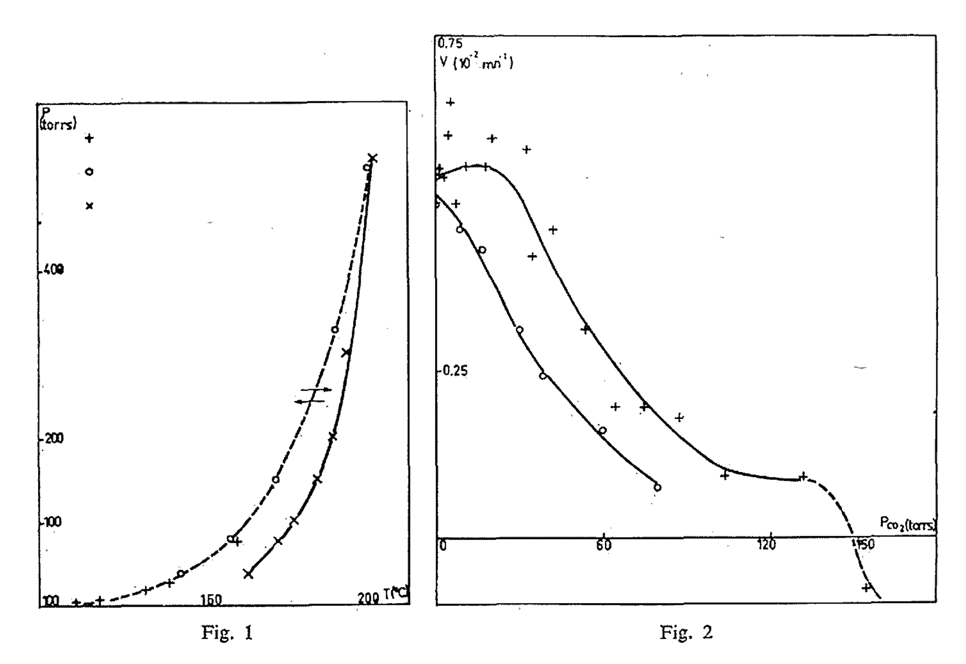


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre AgC_2O_3-Ag_2O.

+ Résultats de Drake et Benton ([3]);

× Présent travail par montée en température;

+ Présent travail par catalyse par H_2O vapeur.

Fig. 2. — Courbes vitesse-pression pour la décomposition du carbonate d'argent à 169°C ($\lambda = 40\%$).

∘ En l'absence de vapeur d'eau;

+ Sous une pression de vapeur d'eau de 12,5 Torr.

On peut donc obtenir un couple d'équilibre (P_i, T_i) en extrapolant à vitesse nulle les courbes donnant les variations des vitesses de réaction en fonction de la pression du gaz. On peut choisir de mesurer ces vitesses pour un degré d'avancement où elles sont les plus importantes et en tout cas différent de l'état initial. Le principal inconvénient de la méthode réside dans le caractère asymptotique des courbes v (P) au voisinage de l'axe des pressions. Ainsi, avec le carbonate d'argent à 169°C, on obtient $80 < P_i < 155$ Torr.

Un premier moyen d'améliorer la précision consiste à utiliser une expression analytique de la courbe vitesse-pression, cette équation étant obtenue à partir d'un modèle pour

le mécanisme de la réaction. Alors, la pression d'équilibre devient un paramètre ajustable ([1]). On constate encore un décalage important du diagramme pression-température vers la gauche du diagramme.

Un deuxième moyen, plus efficace, pour améliorer la précision des résultats est d'éliminer le caractère asymptotique de la courbe v (P) en réalisant la réaction en présence d'un catalyseur gazeux. Il faut évidemment s'assurer que le gaz étranger ne modifie pas la nature de la réaction et en particulier l'identité des produits formés. Il faut, de plus, que la présence de ce gaz soit sans influence sur les grandeurs thermodynamiques, le mélange gazeux doit donc être pratiquement idéal et la pression de gaz étranger suffisamment faible pour que la température de décomposition ne soit pas modifiée par l'augmentation de la pression totale.

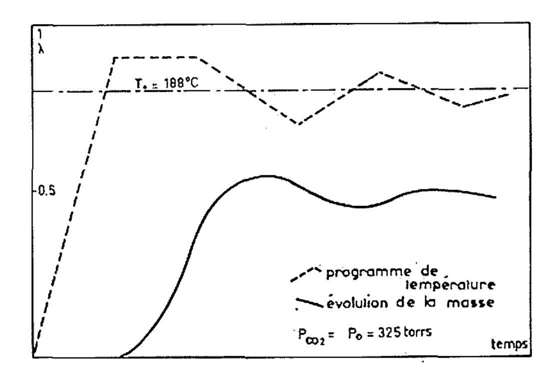


Fig. 3. — Détermination de la température de décomposition du carbonate d'argent à $P_{CO_2} = 325$ Torr par la méthode catalytique ($P_{H_2O} = 32$ Torr).

Dans le cas du carbonate d'argent, nous avons opéré en présence de vapeur d'eau. Nous avons vérifié que les conditions précédentes étaient respectées, les grandeurs à l'équilibre obtenues sont les mêmes sous des pressions de vapeur d'eau de 3 et de 30 Torr. La figure 2 donne l'allure de la nouvelle courbe v (P). Pratiquement, on opère de la manière suivante : un échantillon de carbonate est placé dans une thermobalance en présence du mélange gazeux CO_2, H_2O. On soumet cet échantillon au programme de température indiqué sur la figure 3. On opère ainsi une série de basculements du système (réaction directe, réaction inverse) au voisinage du degré d'avancement de 50 % qui donne des vitesses élevées. Il est alors possible de cerner la température d'équilibre avec une bonne précision, c'est ainsi que pour une pression de gaz carbonique $P_i = 80 \pm 1$ Torr, on obtient $T_i = 430 \pm 2$ K. Nous avons reporté sur la figure 1 les valeurs (P_i, T_i); on constate que nos points se raccordent bien avec ceux obtenus par Drake et Benton ([3]). On a déduit une variation d'enthalpie de 18,4 kcal/mole en bon accord avec notre valeur mesurée (20 ± 1 kcal/mole) et la valeur donnée par Kubaschewski ([4]) : 19,4 ± 2,5 kcal/mole. La variation d'entropie obtenue est de 38,3 kcal/mole.degré tout à fait comparable à la valeur de 40,0 ± 0,9 donnée par Kubaschewski ([4]).

Remarque. — On peut envisager d'utiliser la méthode des montées en température en opérant avec le gaz catalyseur. On constate que les résultats bien que meilleurs qu'en

l'absence de la vapeur d'eau sont cependant insuffisants et dépendent de la pression du gaz catalyseur, ce qui est tout à fait en accord avec les causes de l'erreur systématique liée à cette méthode.

En conclusion, il est possible d'obtenir rapidement et avec une bonne précision les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'équilibre

$$\text{solide 1} \rightleftarrows \text{solide 2} + \text{gaz},$$

en opérant, moyennant certaines précautions, en présence d'un gaz étranger qui catalyse les deux réactions opposées. L'excellence des résultats est due au fait que l'on étudie le système dans des conditions où les vitesses sont élevées, même au voisinage de l'équilibre, et où les phénomènes superficiels sont négligeables devant les effets de volume. Il est évident que cette méthode nécessite certaines connaissances sur le mécanisme de la réaction et en particulier, il faut s'assurer que l'on ne se trouve pas dans un cas où la cinétique de réaction est réglée par la germination. Dans un travail complémentaire ([2]), nous montrons, dans le cas du carbonate d'argent, comment l'étude cinétique systématique permet de s'assurer du rôle purement catalytique du gaz ajouté.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

([1]) G. Thomas et M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 69 (7-8), 1972, p. 1154.
([2]) L. C. Drake et A. F. Benton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1935, p. 506-511.
([3]) O. Kubaschewski et E. Evans, *La Thermochimie en métallurgie*, 3e éd., Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 220.

Laboratoire de Cinétique hétérogène,
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude par mesure d'impédance de la cinétique du transfert d'ions aux interfaces solution aqueuse — solution non miscible à l'eau.* Note (*) de MM. **Patrick Seta** et **Claude Gavach**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination de la résistance de transfert ionique des interfaces entre une solution aqueuse et une solution non miscible à l'eau permet d'évaluer les paramètres de la cinétique du passage des ions d'un milieu à l'autre. On détermine ainsi les constantes de vitesse et les coefficients de transfert relatifs au passage de l'eau au nitrobenzène pour les ions tétrapropyl-ammonium, Br^- et Na^+.

L'étude des électrodes spécifiques à membrane liquide a montré que l'interface solution aqueuse-solution non miscible à l'eau peut présenter à courant nul, des propriétés électrochimiques analogues à celles de l'interface métal-solution. Alors qu'avec ces derniers systèmes les réactions de transfert de charge font intervenir des processus d'oxydoréduction, les réactions de transfert de charge aux interfaces entre deux solutions non miscibles se ramènent à de simples réactions de passage d'ions d'un milieu à l'autre. La mesure des impédances des électrodes métalliques est une méthode classiquement utilisée pour l'étude de la cinétique du transfert de charge.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit une méthode de mesure en courant alternatif de l'impédance de l'interface entre une solution aqueuse et une solution non miscible à l'eau. L'objet de la présente Note est de montrer que cette technique permet de déterminer les paramètres de la cinétique de transfert des ions de l'eau à un solvant non miscible.

Étude théorique. — Considérons la réaction de passage d'un ion i de la solution aqueuse (e) à la solution non miscible à l'eau (n).

La réaction de transfert s'écrit :

$$i^{(e)} \rightarrow i^{(n)}. \tag{1}$$

On désigne par k_f^0 la constante de vitesse de cette réaction, et par k_b^0 la constante de vitesse de la réaction inverse.

On se limitera au cas simple où la seule surtension qui apparaît au cours du passage du courant est une surtension de transfert ionique.

Avant le passage du courant les deux solutions non miscibles en contact se trouvent à l'état d'équilibre thermodynamique. Dans un travail précédent ([2]) on a montré que dans ce cas la surtension η est reliée au courant de densité I qui traverse l'interface par la relation

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 \left[\exp\left(\frac{z_i \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} \alpha \eta \right) - \exp\left(-\frac{z_i \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} (1-\alpha) \eta \right) \right], \tag{2}$$

α est le coefficient de transfert ou coefficient de symétrie et I_0 le courant d'échange qui a pour expression

$$\mathrm{I}_0 = z_i \mathrm{F} k_f^0 c_i^e \exp\left[\frac{z_i \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} \alpha (\varphi^e - \varphi^n)_{\mathrm{eq}} \right] = z_i \mathrm{F} k_b^0 c_i^n \exp\left[-\frac{z_i \mathrm{F}}{\mathrm{RT}} (1-\alpha) (\varphi^e - \varphi^n)_{\mathrm{eq}} \right]. \tag{3}$$

Les constantes de vitesse sont les constantes standard tenant compte des coefficients d'activité.

$(\varphi^e - \varphi^n)_{eq}$ est la d. d. p. de Galvani des deux solutions avant le passage du courant. Elle est reliée aux concentrations ioniques par l'équation

$$(4) \qquad (\varphi^e - \varphi^n)_{eq} = \frac{1}{z_i F}(\mu_i^{on} - \mu_i^{oe}) + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{c_i^n}{c_i^e}\right) + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{f^n}{f^e}\right).$$

Lorsque la surtension de l'interface est assez faible, la linéarisation du deuxième membre de la relation (2) permet de définir une résistance de transfert θ :

$$(5) \qquad \theta = \frac{\eta}{I} = \frac{RT}{z_i F} \frac{1}{I_0}.$$

A partir des équations (2), (3), (4), (5), il est possible de déduire une expression générale de θ, mais pour la commodité de l'exploitation des résultats expérimentaux, on étudie des séries de systèmes dans lesquels la composition d'une des deux solutions est maintenue constante alors que celle de l'autre varie.

Lorsque c'est la composition de la solution non aqueuse qui demeure constante, la variation de log θ en fonction de $\log c_i^e$ est la suivante :

$$(6) \qquad \log\theta = \log\frac{RT}{z_i^2 F^2 k_f^0 (\gamma^n/\gamma^e)^\alpha (c_i^n)^\alpha \exp\left[(\alpha/RT)(\mu_i^{0n} - \mu_i^{0e})\right]} + (\alpha - 1)\log c_i^e.$$

Lorsque au contraire, c'est la solution aqueuse qui conserve une composition fixe, on obtient

$$(7) \qquad \log\theta = \log\frac{RT}{z_i^2 F^2 k_b^0 (\gamma^e/\gamma^n)^{(1-\alpha)} (c_i^e)^{(1-\alpha)} \exp\left[-((1-\alpha)/RT)(\mu_i^{0n} - \mu_i^{0e})\right]} - \alpha \log c_i^n.$$

Les valeurs de $\mu_i^{0n} - \mu_i^{0e}$ sont calculées à partir de celles déterminées par Rais (3) et des coefficients de partage limite des électrolytes utilisés ici.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — Le solvant non aqueux utilisé dans cette étude est le nitrobenzène.

Des travaux relatifs à l'étude de la surtension de ces systèmes à courant constant (4) ont permis de déterminer quel est ou quels sont les ions qui transportent le courant à travers l'interface eau-nitrobenzène.

Les systèmes étudiés sont les suivants :

Solution aqueuse :

$(C_3H_7)_4N^+Br^-$	(*c* variable) + NaBr :	10^{-2}	M
$(C_6H_5)_4BNa$	(*c* variable) + NaBr :	1	M
$(C_5H_{11})_4NBr$	(*c* variable) + NaBr :	1	M

Solution organique :

$(C_6H_5)_4BN(C_3H_7)_4$:	2.10^{-2} M
$(C_6H_5)_4BN(C_5H_{11})_4$:	2.10^{-2} M
$(C_6H_5)_4BN(C_5H_{11})_4$:	2.10^{-2} M

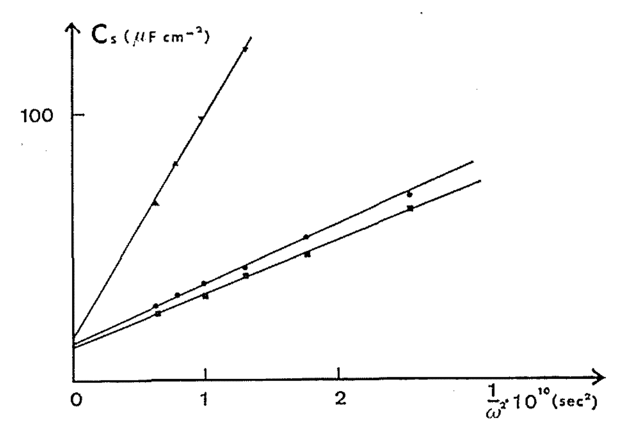


Fig. 1. — Variations de C_s en fonction des variations de $1/\omega^2$.

▲ TPABr, 5.10⁻⁴M; ■ Na $(C_6H_5)_4B$, 5.10⁻⁴M; ● Br $(C_5H_{11})_4N$.

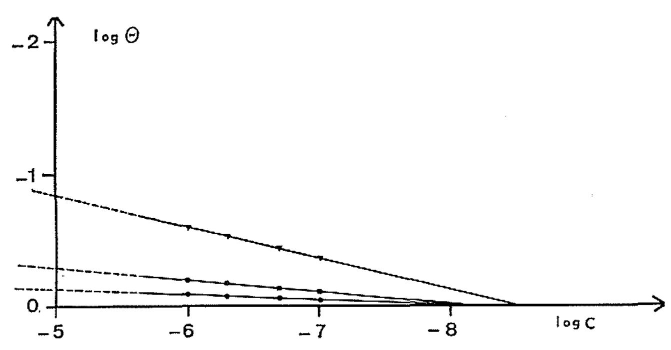


Fig. 2. — Variations du logarithme de la résistance de transfert ionique θ en fonction des variations du logarithme de la concentration en espèce qui migre à travers l'interface.

▲ $(C_3H_7)_4N^+$; ■ Na^+; ● Br^-.

Réaction de transfert ionique :

$$(C_3H_7)_4N^{+(e)} \rightarrow (C_3H_7)_4N^{+(n)}$$

$$Na^{+(e)} \rightarrow Na^{+(n)}$$

$$Br^{-(e)} \rightarrow Br^{-(n)}$$

Dans le domaine des plus hautes fréquences il n'intervient pas de pseudo-capacité liée à la surtension de diffusion (impédance de Warburg). Dans cette étude il n'est pas possible de déduire directement les valeurs de la résistance de transfert ionique θ des diagrammes de « Cole et Cole », car dans le domaine des fréquences étudiées les points expérimentaux sont trop groupés pour qu'il soit possible de tracer un demi-cercle parfaitement défini.

Dans le domaine des fréquences élevées, lorsque n'intervient pas l'impédance de diffusion, le circuit équivalent de l'interface se réduit à une capacité de couche double C_d en parallèle

avec la résistance de transfert ionique θ suivant un modèle analogue au circuit équivalent de Randles (5).

La capacité série C_s est reliée à la capacité de la couche double C_d et à la résistance de transfert θ par la relation

$$C_s = C_d + \frac{1}{\omega^2} C_d \theta^2. \qquad (8)$$

Sur la figure 1 sont représentées les variations de C_s en fonction de $1/\omega^2$ (ω : pulsation du courant alternatif).

Pour chaque système étudié, C_s varie bien linéairement avec $1/\omega^2$.

Des valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine des droites obtenues on obtient les valeurs de C_d et de θ.

D'après la figure 2 on constate une variation linéaire de log θ avec soit log c_i^e soit log c_i^n dans le domaine de concentration étudié.

Ces résultats sont en concordance avec les équations (6) et (7).

Des pentes et des ordonnées à l'origine des droites obtenues on déduit les valeurs de α, k_f^0, k_b^0.

L'équation (3) permet de calculer le courant d'échange.

Dans le tableau on a rassemblé les valeurs de k_f^0, k_b^0, I^0 et α, obtenues pour les trois réactions de transfert ionique étudiées.

TABLEAU

Ion	k_f^0 (cm.s^{-1})	k_b^0 (cm.s^{-1})	α	I_0 (A.cm^{-2})
$(C_3H_7)_4N^+$	$4,2.10^{-2}$	$1,2.10^{-4}$	0,76	$2,2.10^{-4}$
Na^+	$7,8.10^{-8}$	$7,4.10^{-2}$	0,08	$1,1.10^{-5}$
Br^-	$3,5.10^{-7}$	$1,5.10^{-3}$	0,03	$4,0.10^{-6}$

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) P. Seta et Cl. Gavach, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1231.
(2) C. Gavach, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(3) J. Rais, *Coll. Czech. Chem. comm.*, 36, 1971, p. 3253.
(4) C. Gavach, *Experientia*, Suppl., 18, 1971, p. 321.
(5) E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, 1, 1947, p. 11.

Département de Physicochimie colloïdale
du C. N R. S.,
route de Mende,
B. P. n° 5051,
33043 *Montpellier-Cedex.*

SPECTROCHIMIE. — *Influences intramoléculaires dans des cétones du type βγ ou γδ insaturées.* Note (*) de MM. **Patrick Decock, Bernard Vidal** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Georges Champetier.

Des influences intramoléculaires entre les deux chromophores des cétones du type βγ ou γδ insaturées ont été étudiées par spectroscopie d'absorption ultraviolette. Les effets de substituants ont été interprétés en termes de perturbations stériques.

Cette Note a pour objet l'étude de l'interaction de pseudoconjugaison dans certaines benzylalcoylcétones, d'une part pour des longueurs de chaînes supérieures à 9 atomes de carbone, d'autre part pour des substituants ramifiés. Ce travail, qui fait suite à une étude antérieure sur les benzylalcoylcétones ([1]), a été étendu aux phénylalcoylcétones.

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire relatifs aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ des cétones étudiées sont consignées dans le tableau ci-après. Les benzylcétones ont été synthétisées suivant une méthode décrite précédemment ([2]).

TABLEAU

Données relatives à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones étudiées.
Quand la transition est vibrationnellement structurée,
un astérisque indique la bande la plus intense

	Méthanol		Cyclohexane				
	ε_{max}	λ (nm)	ε_{max}	λ (nm)			
φ—CH_2—CO—R :							
R = n-$C_{10}H_{21}$	154	285	151	286,5*	293,5	302	313
n-$C_{11}H_{23}$	156	286,5	161	287*	294	302,5	312
n-$C_{12}H_{25}$	170	286,5	171	287*	294	303	312
n-$C_{13}H_{27}$	164	286	164	287*	294	301	–
i-C_3H_7	12,5	290	13,5	–	290	–	–
i-C_4H_9	340	288	335	–	288	–	–
sec-C_4H_9	165	290	160	–	290	–	–
t-C_4H_9	105	280	110	–	290	–	–
φ—CH_2—CH_2—CO—R :							
R = CH_3	36	280	34	–	280	–	–
R = C_2H_5	67	280	60	–	280	–	–

Benzylcétones a chaînes non ramifiées. — L'examen des spectres montre que le passage d'une chaîne à neuf carbones dont la conformation la plus stable est un ensemble statistique de trois pseudocycles ([1]) à une chaîne de dix carbones montre que ε décroît de 700 à 150. L'adjonction d'un dixième carbone semble donc empêcher toute possibilité de structure ordonnée.

Le méthyle terminal d'une chaîne en C_{10} peut, par libre rotation autour de la liaison C_8—C_9 repousser l'hydrogène situé sur le sixième carbone et détruire le deuxième cycle. Ceci entraîne, par un mécanisme analogue à celui observé pour C_7 et C_8, l'ouverture du premier cycle. Il apparaît donc qu'il suffit d'un seul carbone (C_{10}) pour

détruire le troisième cycle, alors que deux carbones (C_7 et C_8) étaient nécessaires pour la destruction du second cycle. Le passage d'une chaîne en C_{10} à une chaîne en C_{11} ne doit, *a priori*, entraîner aucune modification notable du coefficient d'extinction molaire puisque la structure ordonnée est totalement détruite. C'est bien ce que nous observons expérimentalement. La très légère augmentation de ε_{max} pour la cétone en C_{12} ne nous semble pas significative d'une structure statistique à quatre cycles. Il est, en effet, peu vraisemblable qu'une telle structure puisse exister du fait de la grande mobilité interne des éléments de la chaîne. L'absence de variation de ε pour une chaîne en C_{13} montre qu'il ne se produit aucun phénomène particulier pour cette longueur. On peut penser qu'aucun effet nouveau n'est susceptible d'intervenir pour les homologues supérieurs.

Benzylcétones a chaînes ramifiées. — La *s*-butyl, l'isobutyl et la terbutylbenzylcétone présentent des absorptions du même ordre de grandeur que celles des homologues à chaînes linéaires. Dans le cas de l'isobutyl deux hydrogènes en γ peuvent intervenir simultanément au niveau de l'oxygène alors que pour la benzylpropylcétone il n'y a qu'un seul méthyle. La perturbation est plus importante dans le premier cas, ce que l'on constate expérimentalement par une valeur plus élevée de ε (340 contre 235). L'introduction d'un méthyle en α (butyle secondaire) provoque une diminution de ε puisque malgré la possibilité de formation d'un pseudocycle la valeur de ε n'est que de 165. Nous avons voulu vérifier si l'introduction d'un méthyle en α pouvait, à elle seule, entraîner une telle diminution de ε. Cet effet se confirme dans le cas de la terbutyl et de l'isopropylcétone. Il indique qu'il n'y a plus d'interaction entre les chromophores benzénique et cétonique. Ce phénomène ne peut s'interpréter que sur la base d'un changement de conformation de la molécule. La conformation où le plan du carbonyle et des liaisons adjacentes est perpendiculaire à celui du noyau aromatique, implique une forte diminution de l'hyperconjugaison des hydrogènes, intercalés entre les deux chromophores, avec le benzène. Le recouvrement des orbitales constituant le système π des deux chromophores est alors impossible et la transition de transfert de charge justifiant l'exaltation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ [(1), (3)] ne peut pas se produire.

Phényltéhylalcoylcétones. — Les orbitales constituant les systèmes π des deux chromophores φ et C=O des phényléthylalcoylcétones peuvent éventuellement donner lieu à un recouvrement et si les deux chromophores ne sont pas coplanaires il peut s'ensuivre une exaltation de l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ comme dans le cas des cétones βγ insaturées. Du fait de la plus grande mobilité des deux chromophores l'un par rapport à l'autre, cette augmentation d'intensité doit être plus faible que dans le cas des benzylcétones. Les travaux de S. F. Marsocci et S. Mackenzie (4) donnent une valeur de $\varepsilon_{max} = 150$ dans l'éthanol pour la phényléthylméthylcétone, valeur analogue à celle que nous avons obtenue pour la méthylbenzylcétone; une telle valeur semble élevée. Ce résultat est infirmé par les travaux de A. Costantino, G. Linstrumelle et S. Julia (5) qui n'observent aucune absorption pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de cette cétone. Aucune raison théorique ne justifie cette absence d'absorption. Il nous a paru nécessaire de vérifier la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de ce type de cétone. Les valeurs obtenues (*voir* tableau) sont beaucoup moins élevées que celle de S. F. Marsocci, elles n'indiquent qu'une très faible interaction de pseudoconjugaison, pour la phényléthylméthylcétone tout au moins. Il semblerait que pour la phényléthyléthylcétone, l'interaction soit plus marquée. Toutefois la bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ est en partie masquée par la transition $n \rightarrow \pi^*$ située entre 240

et 270 nm, du noyau aromatique (transition $^1B_{2u} — ^1A_{1g}$ du benzène), La transition $n \rightarrow \pi^*$ apparaît comme un épaulement très marqué de la transition benzénique et nous en avons relevé le coefficient d'extinction molaire à 280 nm. Cette transition ne pouvant être mesurée que de manière peu précise, nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce type de cétones, γδ insaturées, en fonction de l'allongement de la chaîne.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) (*a*) P. DECOCK, B. VIDAL et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 102; (*b*) P. DECOCK, *Thèse de Spécialité*, Lille, 1972.

(2) R. B. DRAN, P. DECOCK et B. DECOCK-LE RÉVÉREND, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1664.

(3) J. N. MURRELL, *The Theory of electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen and Co., Londres, 1963, p. 165.

(4) S. F. MARSOCCI et S. MACKENZIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1951, p. 4513.

(5) A. COSTANTINO, G. LINSTRUMELLE et S. JULIA, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 907.

Laboratoire de Physicochimie
des États excités
et des Radicaux libres,
Bât. C_2,
U. E. R. de Chimie,
Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Résolution numérique de l'équation représentative de la pression du gaz vecteur dans une colonne en régime transitoire. Application au calcul du temps de rétention en chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz vecteur.* Note (*) de MM. **Bernard Devallez, Jean Larrat** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Gaston Charlot.

La théorie de la propagation du gaz vecteur est élaborée dans le cas de la chromatographie avec programmation linéaire de la pression du gaz à l'entrée de la colonne. Cette étude est réalisée sans faire les approximations habituelles, à savoir notamment que le régime est admis stationnaire. Ainsi, les équations de la propagation du gaz en régime non permanent ont été résolues avec l'aide de l'ordinateur. La pression du gaz qui est une fonction à la fois du temps et de l'abscisse prise le long de la colonne a pu être exprimée sous la forme d'un polynome. Enfin, une méthode de calcul du temps de rétention du gaz vecteur a pu être développée.

S'il est une méthode de chromatographie dont l'étude théorique n'est pas encore satisfaisante, il s'agit bien de la chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur. Avec cette méthode, on fait varier la pression du gaz P_e à l'entrée de la colonne selon une loi déterminée, et nous considérons le cas de la loi de variation linéaire avec le temps t :

$$P(e, t) = P(0, t) = P(0, 0) + bt, \tag{1}$$

dans laquelle b est la vitesse de l'élévation de la pression.

Ainsi, la pression du gaz vecteur $P(x, t)$ est fonction à la fois du temps t et de l'abscisse x prise le long de la colonne, et le régime est transitoire.

L'application au gaz vecteur de la loi de la conservation de la masse, permet d'obtenir la relation connue

$$\frac{\partial}{\partial x}(P(x, t)\, U(x, t)) = -\frac{\partial P(x, t)}{\partial t}, \tag{2}$$

$U(x, t)$ représentant la vitesse linéaire de propagation du gaz au temps t et à l'abscisse x.

Cette équation peut s'écrire aussi :

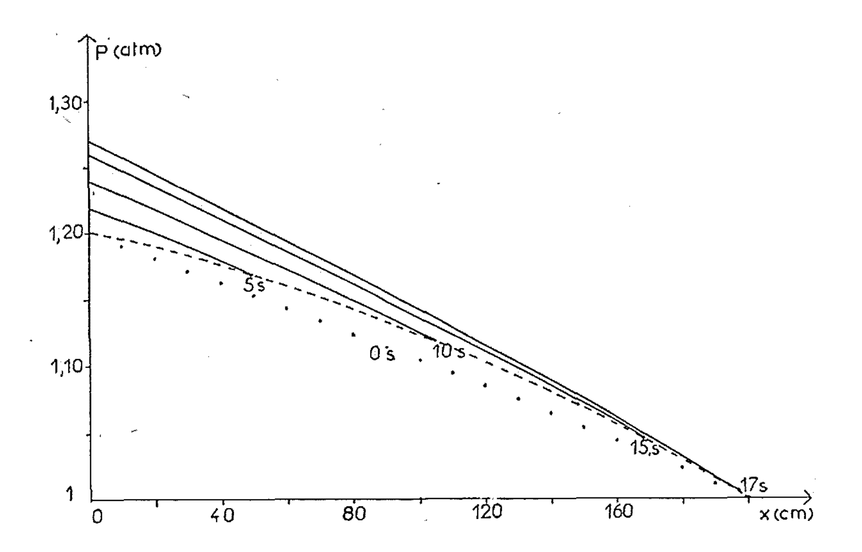
$$\frac{K}{2\eta}\,\frac{\partial^2 P^2(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \tag{3}$$

en admettant que la propagation du gaz est régie par la loi de Darcy, et en appelant K la perméabilité de la colonne et η la viscosité du gaz.

L'équation aux dérivées partielles n'admet pas de solution générale qui satisfasse aux conditions aux limites de la pression, et pour la résoudre, les différents auteurs ont dû

faire des approximations, en admettant d'une part que le régime de la propagation du gaz est stationnaire, et d'autre part qu'à chaque instant et en chaque point de la colonne la pression locale est constante et égale à la pression moyenne le long de la colonne.

Le but de notre étude est de résoudre avec une méthode numérique l'équation, de déterminer ainsi une fonction de x et de t représentant la pression dans la colonne, puis de calculer la valeur du temps de rétention du gaz vecteur.



La fonction P (x, t) peut être représentée sous la forme d'un polynome en x et t, par exemple du troisième degré en x et du troisième degré en t :

(4) $$\mathrm{P}(x, t) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3,$$

avec

(5) $$\left\{\begin{array}{l} a_0 = a_{00} + a_{01} t + a_{02} t^2 + a_{03} t^3, \\ a_1 = a_{10} + a_{11} t + a_{12} t^2 + a_{13} t^3, \\ a_2 = a_{20} + a_{21} t + a_{22} t^2 + a_{23} t^3, \\ a_3 = a_{30} + a_{31} t + a_{32} t^2 + a_{33} t^3. \end{array}\right.$$

Le calcul du temps de rétention du gaz vecteur peut alors être effectué en utilisant la méthode suivante : Au temps $t = 0$, une molécule considérée de gaz située à l'entrée de la colonne avec $x = 0$, est animée de la vitesse U (0, 0). Au temps $t = 1\ s$, cette molécule a parcouru la distance x_1 et sa vitesse est U $(x_1, 1)$, définie par la loi de Darcy. Cette abscisse x_1 peut être calculée par l'intégrale

(6) $$x_1 = \int_0^1 \mathrm{U}(0, 0)\, dt.$$

De même, entre la première et la deuxième seconde, l'espace parcouru x_2 est donné par

$$x_2 = \int_1^2 \mathrm{U}(x_1, 1)\,dt. \tag{6'}$$

L'espace parcouru x_3 entre la deuxième et la troisième seconde est

$$x_3 = \int_2^3 \mathrm{U}(x_1+x_2, 2)\,dt. \tag{6''}$$

Et, de proche en proche, on atteindra le temps de rétention du gaz t_r lorsque x_n sera la dernière portion de la colonne qu'il doit traverser :

$$x_n = \int_{t_r-1}^{t_r} \mathrm{U}\ (\sum_0^{n-1} x_i,\ t_r-1)\,dt. \tag{6'''}$$

La somme $\sum_0^n x_i$ est évidemment égale à la longueur de la colonne L.

Résultats expérimentaux

Colonne : Longueur $2\,m$, $\mathrm{K}/\eta = 1\ \mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}.\mathrm{atm}^{-1}$;
Vitesse d'élévation de la pression : $b = 4.10^{-3}$ atm.s^{-1};
Pression à l'entrée au temps 0 : P (0, 0) = 1,2 atm;
Pression à la sortie constante : P (s, t) = 1 atm.

Les différentes valeurs de la pression P (x, t) qui sont les solutions de l'équation (3) ont été déterminées par l'ordinateur en utilisant les données numériques précédentes. Les courbes en trait plein montrent ainsi la variation de la pression le long de la colonne en régime stationnaire à des temps différents. La courbe en traits interrompus représente la variation de la pression P (x, t) d'un paquet de molécules issues du plan $x = 0$ à la pression de 1,2 atm, et se déplaçant dans la colonne au cours du temps, en régime transitoire. Le gain de la pression permis par la méthode sur la chromatographie classique peut être apprécié en examinant le fuseau constitué par la courbe P (x, t) en traits interrompus et la courbe P (x) en fonction de l'abscisse en régime stationnaire au temps $t = 0$.

Les valeurs des coefficients des polynomes (4) et (6) représentant la pression P (x, t) ont été déterminées avec la méthode des moindres carrés. Avec un écart maximal de l'ordre de 6.10^{-4}, on obtient pour les coefficients

$a_{00} = 1{,}200$, $a_{01} = 4{,}002.10^{-3}$, $a_{02} = -1{,}098.10^{-7}$, $a_{03} = 2{,}894.10^{-9}$,
$a_{10} = -9{,}277.10^{-2}$, $a_{11} = -2{,}062.10^{-3}$, $a_{12} = +3{,}032.10^{-5}$, $a_{13} = -6{,}462.10^{-7}$,
$a_{20} = -2{,}560.10^{-3}$, $a_{21} = 1{,}339.10^{-4}$, $a_{22} = -1{,}908.10^{-5}$, $a_{23} = 4{,}344.10^{-7}$,
$a_{30} = -5{,}266.10^{-4}$, $a_{31} = -5{,}134.10^{-5}$, $a_{33} = 1{,}961.10^{-6}$, $a_{33} = -5{,}566.10^{-8}$.

Le temps de rétention du gaz vecteur a été calculé en utilisant les équations (6) et la valeur interpolée est très voisine du temps expérimental, soit 17,19 s. On peut comparer

cette valeur aux temps de rétention mesurés et calculés en régime stationnaire pour différentes valeurs de la pression P_c :

$$P(0, 0) = 1{,}2\,\text{atm}, \qquad t_r = 20{,}05\,\text{s},$$

$$P(0, 0) = 1{,}3\,\text{atm}, \qquad t_r = 13{,}40\,\text{s}.$$

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) J. D. Kelley et J. Q. Walker, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1340.
(2) J. D. Kelley et J. Q. Walker, *Advances in Chomatography*, A. Zlatikis éd., Preston Technical Abstracts, Evanston, 1969, p. 25.
(3) L. Mazor et J. Takacs, *J. of Chromatog*, 36, 1968, p. 18.
(4) L. Mazor et J. Takacs, *J. of Chromatog.*, 34, 1968, p. 157.
(5) R. Collomb, B. Devallez et J. M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1.

U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Le groupement* H—P—N—H *dans quelques spirophosphorannes dérivés d'amino-acides; étude en spectrographie infrarouge.* Note (*) de

Mme **Michèle Barthelat**, M. **Bernard Garrigues** et Mme **Raymonde Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude du vibrateur NH dans ces composés met en évidence l'influence du groupement carbonyle porté par le cycle sur la liaison P—N.

Dans des études antérieures relatives à des spirophosphorannes dérivés d'aminoalcools ([1]) et d'amidoximes ([2]), nous avons observé l'influence de l'insaturation des cycles sur la conjugaison azote-phosphore. Les composés étudiés ici possèdent un groupement insaturé porté par le cycle; il semblait intéressant d'étudier son influence sur le comportement du motif H—P—N—H.

Ce travail concerne l'étude spectrographique [vibrations ν_{NH}, ν_{P-H}, anharmonicité $\Delta\nu_{1-2}$ (NH), variation de ν_{0-1} (NH) dans les solvants], de quelques spirophosphorannes dérivés d'α-aminoacides décrits récemment [([3]), ([4])]. Quelques spirophosphorannes dérivés d'aminoalcools ou d'amidoximes servent de termes de comparaison. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

1. Fréquences ν_{0-1} (NH), ν_{0-2} (NH) et ν_{P-H}. — *a.* A l'état condensé on observe généralement deux bandes NH (ass.) vers 3 350-3 250 cm^{-1} pouvant correspondre à différents types d'association (NH...N, NH...O=C).

La bande correspondant au vibrateur P—H est généralement assez faible et sa fréquence est relativement élevée (2 430 à 2 470 cm^{-1}) par rapport à celle observée pour d'autres spirophosphorannes.

b. En solution dans le tétrachlorure de carbone, on observe une bande NH libre dont le nombre d'onde élevé (3 450-3 465 cm^{-1}) est caractéristique de ce type de composés. Elle est un peu abaissée par rapport à celle observée pour les spirophosphorannes dérivés d'aminoalcools.

Comme nous l'avions observé dans le cas des spirophosphorannes dérivés des aminoalcools, un groupement méthyle sur le carbone en α du vibrateur NH abaisse la fréquence ν_{NH} de 10 cm^{-1} environ; l'introduction d'un noyau aromatique accolé au cycle dioxaphospholanne abaisse ν_{NH} de 5 cm^{-1} environ; un substituant sur ce noyau n'a pas d'effet.

2. Anharmonicité 2 $\Delta\nu_{1-2}$ (NH). — Elle est caractéristique d'un groupement NH « acide » (138-140 cm^{-1}); elle se situe dans le domaine des valeurs observées pour d'autres spirophosphorannes; bien que sa variation soit peu marquée, elle est un peu plus faible pour les composés 5 à 9 que pour les composés 1 à 4 et paraît se situer entre celle observée pour les spirophosphorannes dérivés des aminoalcools et ceux dérivés des amidoximes.

3. Variation de ν_{0-1} (NH) dans les solvants. — Nous avons mesuré les nombres d'onde ν_{0-1} (NH) des composés 1 à 9 dans une dizaine de solvants; les variations observées $\Delta\nu_{NH}$ (par rapport aux nombres d'ondes mesurés dans CCl_4) peuvent être reliés

TABLEAU I

	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)	(*f*)	(*g*)	(*h*)	Réf.
1	—	3 465	6 790	140	130	—	830 ± 10	—	[3]
2	3 320	3 456 3 421	6 772	140	127	~2 450	830 ± 10	—	[3]
3	~3 370 3 296	3 458	6 776	140	130	~2 440	835 ± 10	19 ± 1 ($CDCl_3$)	[4]
4	3 373	3 462	6 785	139	145	~2 380	830 ± 10	23 ± 1 (DMSO)	[3]
5	3 284	3 460 3 422	6 782	138	165	~2 475	890 ± 10	—	[4]
6	~3 330 3 290	3 452	6 765	139	158	~2 450	885 ± 10	18 ± 1 ($CDCl_3$)	[4]
7	3 344 3 280	3 455	6 772	138	185	~2 460	900 ± 10	—	[4]
8	3 368 ~3 347	3 452	6 765	139	158	~2 440 2 465	880 ± 10	18 ± 1 ($CDCl_3$)	[4]
9	3 370 3 330	3 450	6 762	138	157	de 2 430 à 2 480	880 ± 10	18 ± 1 ($CDCl_3$)	[4]
I	—	3 474	6 810	138	174	—	792	18	[2]

	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*d*)	(*e*)	(*f*)	(*g*)	(*h*)	Réf.
II	—	3 486	6 832	140	94	2 380 2 360	780	—	[1]
A	—	3 474	6 811	137	164	2 435 2 395	833	—	[1]
B	—	3 465	6 795	135	205	2 450 2 440	880	—	[1]

(*a*) ν_{0-1} (NH) solide. (*b*) ν_{0-1} (NH) dans CCl_4. (*c*) ν_{0-2} (NH) dans CCl_4. (*d*) $2\,\Delta\nu_{1-2}$. (*e*) $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$. (*f*) ν (P—H) solide. (*g*) J_{P-H} [(3), (4)]. (*h*) J_{P-N-H} [(3), (4)].

linéairement de façon satisfaisante à celles du pyrrole dans les mêmes solvants. On peut faire les remarques suivantes :

a. Les valeurs $\Delta\nu_{NH}$ observées pour 1, 2, 3 et 4 sont très voisines de celles observées pour le pyrrole; l'acidité du groupement NH dans ces composés serait donc voisine de celle du pyrrole.

b. Les abaissements $\Delta\nu_{NH}$ augmentent quand on passe aux composés 5 à 9; la délocalisation des doublets des atomes d'oxygène dans le cycle pyrocatéchine favorise le retour du doublet de l'atome d'azote sur les orbitales *d* du phosphore et augmente la mobilité du proton (N) H.

c. L'observation du tableau I montre que l'effet du groupement insaturé C=O sur le cycle est moins important que celui d'un cycle benzénique accolé au cycle (A), lui-même moins important que celui de la liaison C=N dans le cycle (I).

La comparaison avec le composé B montre que cet effet n'est pas un effet « direct » du groupement insaturé sur le groupement NH : en effet, il est nettement augmenté par l'introduction d'un noyau aromatique sur le cycle auquel n'appartient pas ce groupement NH; on peut donc penser que cet effet est vraisemblablement attribuable à la possibilité de délocalisation des doublets des atomes d'oxygène dans les systèmes insaturés; cette délocalisation facilite l'utilisation par le doublet de l'azote des orbitales *d* du phosphore.

d. Le parallélisme déjà observé pour d'autres spirophosphorannes [(1), (2)] entre l'abaissement de fréquence dans les solvants polaires ($\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ par exemple), la variation de l'anharmonicité $2\,\Delta\nu_{1-2}$, le couplage J_{P-H} et la fréquence ν_{P-H} se retrouve nettement ici; en particulier, quand on passe des dérivés du dioxaphospholanne à ceux de la pyrocatéchine, la diminution de $\Delta\nu_{1-2}$ et l'augmentation de $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ caractérisent une mobilité plus grande de l'atome d'hydrogène H (N), c'est-à-dire une meilleure utilisation des orbitales *d* du phosphore par le doublet de l'azote — corrélativement, le caractère *s* de la liaison P—H augmente et J_{P-H} et ν_{P-H} augmentent.

TABLEAU II

Fréquences de vibration de valence ν_{NH} des composés étudiés en solution dans différents solvants

Solvants	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CS_2	3 454	3 445	3 449	3 448	3 448	3 440	3 444	3 441	3 440
$CHCl_3$	3 457	3 449	3 451	3 453	3 451	3 444	3 445	3 444	3 442
CH_2Cl_2	3 451	3 443	3 448	3 445	3 443	3 436	3 436	3 435	3 434
C_6H_6	3 431	3 421	3 423	3 423	3 417	3 409	3 408	3 409	3 407
CH_3CN	3 388	3 379	3 382	3 373	3 362	3 355	3 337	3 355	3 355
Dioxanne	3 335	3 329	3 328	3 317	3 295	3 294	3 270	3 295	3 293
DMSO	3 280	3 240	–	3 230	–	~3 150	–	–	–
Pyridine	3 170	3 150	3 145	3 150	~3 090	–	–	~3 090	~3 180
HMPT	3 184	3 175	3 210	3 140	–	3 125	–	–	–

Toutefois l'intensité de la bande ν_{P-H} est relativement faible et sa fréquence relativement élevée (par rapport à l'ensemble des spirophosphorannes). On peut voir là, peut-être, l'influence du groupement carbonyle voisin.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(¹) R. MATHIS, R. BURGADA et M. SANCHEZ, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1201.
(²) R. MATHIS, M. BARTHELAT, L. LOPEZ et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 649.
(³) A. MUÑOZ, M. KOENIG, B. GARRIGUES et R. WOLF, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1413.
(⁴) B. GARRIGUES, A. MUÑOZ, M. SANCHEZ et R. WOLF, Travail en cours.

Laboratoire de Chimie physique II,
Hétérocycles de l'Azote et du Phosphore,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31 077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'effet isotopique observé au cours de l'insertion du rubidium dans le graphite.* Note (*) de MM. **Denis Billaud, Albert Hérold** et **Friedrich Leutwein**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres entre le rubidium et le composé d'insertion RbC_8 montre que le métal inséré dans le graphite est plus riche en isotope lourd que le métal libre. Un coefficient d'enrichissement voisin de 1,003 a été mesuré.

Le composé d'insertion ternaire $M_xM'_{1-x}C_8$ formé par mise en équilibre de graphite avec un alliage de deux métaux alcalins est plus riche que celui-ci en élément lourd [(1), (2)]. Nous avons cherché à vérifier si l'insertion dans le graphite pourrait également produire un enrichissement isotopique. A cet effet, du rubidium est mis en équilibre avec le composé RbC_8 dans « le tube à deux boules » (température du métal, environ 210°C; température du composé, 230°C).

Après dix jours, le tube est scellé. Le métal libre et celui provenant de la dissociation thermique du composé servent à la préparation de nouveaux « tubes à deux boules » de façon à réaliser plusieurs étages d'enrichissement.

A chaque étage, de petites quantités de métal sont prélevées aux fins d'analyse par spectrométrie de masse.

On a vérifié que la fraction de rubidium restant fixée sur le graphite après dissociation thermique a la même composition isotopique que la fraction extraite, à la précision des mesures.

Les quantités de métal isolées aux fins d'analyse sont oxydées à l'air, puis mises en solution sous forme de chlorures. La détermination des rapports isotopiques ($^{85}Rb/^{87}Rb$) se fait par analyse spectrométrique sur un spectromètre de masse « Metropolitan Vickers » type MS_2, dans lequel la source thermoionique est constituée de trois rubans de tungstène dont le central, porteur de l'échantillon, sert aussi au chauffage. Ce dernier est réglé au minimum de façon à éviter un fractionnement isotopique dans la source pour arriver à une émission constante à composition isotopique également constante. Ceci permet aussi d'éviter les effets de mémoire.

Les incertitudes sur les analyses, de l'ordre de 0,3 %, ne permettent pas de montrer un enrichissement après un étage de réaction. Après quatre étages, les résultats indiquent un enrichissement de la phase carbonée en isotope lourd ^{87}Rb de l'ordre de 1,2 %. La constante

$$K = \left(\frac{^{85}Rb}{^{87}Rb}\right)_{Metal} \left(\frac{^{87}Rb}{^{85}Rb}\right)_{Compose}$$

vaut environ 1,003.

L'action du rubidium liquide sur le graphite, suivie d'une distillation du métal en excès ou l'action de la vapeur de rubidium provenant de la boule froide maintenue à la température T_M sur le graphite à la température T_G inférieure à T_M, conduisent à des résultats analogues. Un phénomène d'enrichissement provoqué par les conditions de préparation semble donc exclu.

Des essais ont été réalisés à plus basse température : le graphite noyé dans du rubidium fondu est agité pendant une semaine à 50°C; l'excès de métal est ensuite séparé du composé d'insertion par centrifugation. L'enrichissement du composé en isotope lourd ne semble pas plus important par cette méthode que par celle du tube à deux boules, ce qui indique une faible influence de la température.

L'insertion dans le graphite d'éléments ou de molécules pourra peut-être être appliquée à des séparations isotopiques.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) D. Billaud et A. Hérold, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 490.
(2) D. Billaud et A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 103.

D. B. et A. H. :
Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*

F. L. :
Centre de Recherches pétrographiques
et géochimiques,
Case officielle n° 1,
54500 *Vandœuvre-Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, caractérisation et étude magnétique de nouvelles séries de chalcoborates de types boracite et sodalite.* Note (*) de MM. **Alain Levasseur, Bernard Rouby** et **Claude Fouassier**, transmise par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MZ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Cd; Z = S, Se, Te) a permis d'isoler deux séries de composés ternaires : des boracites avec le magnésium, le manganèse, le fer et le cadmium, des sodalites avec le cobalt et le zinc. Le comportement magnétique des boracites de manganèse à anion divalent est discuté et comparé à celui de leurs homologues halogénés.

De nombreuses publications ont été consacrées les dernières années aux boracites. Les boracites, halogénoborates de formule $M_3B_7O_{13}X$ (M = élément divalent, X = halogène), possèdent en effet des propriétés physiques remarquables. Elles sont ferroélectriques jusqu'à des températures pouvant atteindre 500°C ([1]); elles comportent simultanément à basse température un ordre antiferromagnétique auquel se superpose une composante ferromagnétique ([2]).

La plupart des boracites ont été mises en évidence sous trois formes allotropiques : une variété rhomboédrique de basse température (R 3 *c*), une variété orthorhombique (P *c a* 2_1) ([3]) et une variété cubique de haute température (F $\bar{4}$ 3 *c*) ([4]).

Les propriétés magnétiques sont fortement influencées par la nature de l'halogène : pour un même cation divalent les températures d'ordre magnétique s'élèvent du chlore à l'iode plus polarisable ([2]). Il était donc intéressant de tenter de substituer à l'halogène des éléments moins électronégatifs, donc plus aptes à se polariser. Les dimensions voisines des halogènes et des chalcogènes permettant d'envisager une telle substitution, nous avons entrepris l'étude des systèmes B_2O_3-MO-MZ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Cd; Z = S, Se, Te).

Nous avons exposé dans une précédente publication les méthodes de préparation et les résultats obtenus dans les systèmes relatifs au soufre ([5]). Nous avons étendu cette étude au sélénium et au tellure. Deux séries de phases ternaires ont été isolées.

1. Les boracites. — Aux quatre phases ternaires de type boracite mises en évidence avec le magnésium, le manganèse, le fer et le cadmium dans les systèmes relatifs au soufre s'ajoutent avec le sélénium les phases comportant les mêmes cations à l'exception du magnésium; avec le tellure seule une boracite de manganèse a pu être mise en évidence. Il semble donc que plus la taille de Z est grande, moins les phases contenant des petits cations sont stables, la coordinence de Z tendant alors à devenir plutôt 4 que 6 dans la mesure où la liaison est plus covalente.

La substitution de l'halogène par un élément divalent dans une boracite impose l'apparition de lacunes anioniques. On peut envisager la formation de lacunes dans le réseau du soufre (du sélénium ou du tellure) et également dans celui de l'oxygène (O_I) qui se distingue des douze autres par sa mobilité ([3]). L'obtention de boracites $Li_4B_7O_{12}X$ (X = Cl, Br) nous a d'ailleurs permis de montrer que ce site pouvait être totalement vacant ([6]). Les dosages montrent que la teneur en chalcogène est toujours voisine de 0,85 atome par groupement boracite. Les lacunes affectent donc simultanément les deux

anions Z et O_I : les phases obtenues correspondent à la formule structurale $M_3B_7O_{12}$ $(O_{1/2+x} \square_{1/2-x})$ $(Z_{1-x} \square_x)$ avec $x \simeq 0{,}15$. La réaction de formation s'écrit :

$$7\,B_2O_3 + 4{,}3\,MO + 1{,}7\,MZ \rightarrow 2\,M_3B_7O_{12,65}Z_{0,85}.$$

Toutes les phases obtenues présentent une grande inertie chimique.

Les spectres Debye-Scherrer s'indexent dans le système cubique avec les extinctions caractéristiques du groupe $F\bar{4}3c$. Les paramètres sont rassemblés au tableau I. Nous n'avons jamais pu mettre en évidence d'abaissement de symétrie sur les spectres de poudre. Ce résultat ne saurait surprendre : dans les boracites halogénées malgré l'ampleur des déplacements des ions insérés dans les phases de symétrie rhomboédrique et orthorhombique, les déformations de la maille sont souvent trop faibles pour être decelées en raison de la rigidité du réseau bore-oxygène. En fait une étude sur un monocristal de boracite Cd-S révèle une symétrie trigonale. La taille du cristal n'était pas suffisante cependant pour permettre des mesures diélectriques. Les déplacements relatifs cadmium-soufre responsables de l'abaissement de symétrie diffèrent de ceux observés dans les boracites halogénées. Les résultats de l'étude structurale feront l'objet d'une Note ultérieure. Le spectre Mössbauer de la boracite Fe-S exclut également pour cette phase la symétrie cubique [10].

TABLEAU I

Paramètre de la maille pseudo-cubique des boracites (en Å)

M Z......	Cl	S	Se	Te
Mg..............	$12{,}070 \pm 0{,}004$ [7]	$12{,}097 \pm 0{,}001$	-	-
Mn..............	$12{,}248 \pm 0{,}005$ [7]	$12{,}269 \pm 0{,}003$	$12{,}300 \pm 0{,}003$	$12{,}366 \pm 0{,}005$
Fe..............	$12{,}177 \pm 0{,}007$ [7]	$12{,}146 \pm 0{,}003$	$12{,}175 \pm 0{,}005$	-
Cd..............	12,49 [8]	$12{,}484 \pm 0{,}004$	$12{,}498 \pm 0{,}005$	-

Étude magnétique des boracites de manganèse. — Pour comparer le comportement magnétique des boracites nouvelles obtenues à celui des boracites halogénées nous avons choisi la série des phases relatives au manganèse de préférence à celle du fer; il était difficile en effet d'exclure à côté des boracites de fer l'apparition des traces de fer métallique et d'oxyde Fe_3O_4 résultant de la dismutation de FeO en dessous de 570°C.

Le tableau II rassemble les caractéristiques magnétiques des boracites de manganèse. L'étude a été effectuée de 4 à 300 K. Si la boracite Mn-S a un comportement paramagnétique dans tout le domaine de température étudié, nous avons pu mettre en évidence en

TABLEAU II

Boracites	μ_{eff} exp. (en μ_B)	$\chi_m \cdot 10^3$	Température de Curie paramagnétique θ_p (en K)	Température de Néel T_N (en K)
Mn-Cl.........	5,78	43,6	— 10	5 [9]
Mn-Br.........	5,81	42,1	— 24,5	7,55 [9]
Mn-I..........	6,07	43,02	— 49	5,8 [9]
Mn-S..........	5,82	30,8	—130	-
Mn-Se.........	6,21	33	—157	15
Mn-Te.........	5,70	29	—165	19

revanche dans le cas du sélénium et du tellure un ordre antiferromagnétique s'établissant respectivement à 15 et 19 K. Les moments magnétiques sont voisins de la valeur théorique 5,92 μ_B. La présence de soufre, de sélénium et de tellure entraîne une diminution importante de la susceptibilité à température donnée et un abaissement corrélatif de la température de Curie paramagnétique qui dénotent un renforcement des interactions. Les températures d'ordre sont nettement plus élevées dans le cas du sélénium et du tellure que celles observées pour les boracites halogénées. Ce comportement s'explique par la polarisabilité élevée de ces deux éléments, qui favorise d'autant plus le renforcement des couplages que les distances cation-cation n'augmentent pratiquement pas avec le volume de l'anion inséré.

2. LES SODALITES. — L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MS a permis de mettre en évidence pour M = Co, Zn deux phases de formule $M_4 (BO_2)_6S$ qui possèdent la structure de la sodalite $Na_4 (AlSiO_4)_3Cl$. Avec le sélénium seul le zinc permet l'obtention d'une sodalite. Aucun composé ternaire n'a pu être mis en évidence dans les systèmes homologues comportant le tellure.

Les spectres Debye-Scherrer s'indexent dans le système cubique avec les extinctions caractéristiques du groupe d'espace $I\bar{4}3m$. Les paramètres sont les suivants :

	a
$Co_4 (BO_2)_6S$	7,62 ± 0,01 Å
$Zn_4 (BO_2)_6S$	7,635 ± 0,002
$Zn_4 (BO_2)_6Se$	7,683 ± 0,002

L'obtention de sodalites et non de boracites, lorsque le cation est le cobalt ou le zinc, ne saurait surprendre, ces deux éléments ayant une tendance marquée à la coordinence 4.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) E. ASCHER, H. SCHMID et D. TAR, *Solid State Commun.*, 2, 1964, p. 45.
(2) G. QUEZEL et H. SCHMID, *Solid State Commun.*, 6, 1968, p. 447.
(3) E. DOWTY et J. R. CLARK, *Solid State Commun.*, 10, 1972, p. 543.
(4) T. ITO, N. MORIMOTO et R. SADANAGA, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 310.
(5) C. FOUASSIER, A. LEVASSEUR, J. C. JOUBERT, J. MULLER et P. HAGENMULLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 375, 1970, p. 202.
(6) A. LEVASSEUR, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 15.
(7) F. HEIDE, G. WALTER et R. URLAU, *Naturwiss*, 48, 1961, p. 97.
(8) W. J. DEISS et P. BLUM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 464
(9) J. MULLER, *Thèse de 3e cycle*, Université de Grenoble, 1970.
(10) A. LEVASSEUR, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, 1973.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation d'α-aminoalcools par le carbonate d'argent fixé sur célite.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Laval** et **Alain Verdier** (1), présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation par le carbonate d'argent fixé sur célite, d'α-aminoalcools

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}-CH_3$$

conduit quelque soit le composé considéré (R = H ou CH_3) à un mélange de N-méthylaniline et N-méthyl-N-phénylformamide. Le clivage entre les deux carbones porteurs de l'azote et de l'oxygène, responsable de la formation d'amide, ne semble pas dû à l'oxydation par Ag_2CO_3 d'une énamine intermédiaire.

L'oxydation d'aminoalcools a été diversement étudiée : les premiers travaux ont porté sur l'action de l'acide périodique [(2), (3), (4)] sur des α-aminoalcools; en particulier Kovar et coll. (4) étudièrent la stéréochimie du clivage d'aminoalcools du type

$$\begin{matrix} H \\ R_3 \end{matrix}\!\!>\!N-\underset{\underset{\displaystyle R_2}{|}}{CH}-\underset{\underset{\displaystyle R_1}{|}}{CH}-OH \qquad \left\{\begin{array}{l} R_1 = \Phi \\ R_2 = CH_3 \\ R_3 = H \text{ ou } CH_3 \end{array}\right.$$

En 1951, Mac Casland (5) oxyda par le tétracétate de plomb des α-aminoalcools cycliques, alors que Rooth (6) effectua une étude systématique du clivage, par le même oxydant, de composés du type

$$>N-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-OH$$

En 1968, Fetizon (7) décrit un nouveau procédé d'oxydation des alcools stéroïques : le carbonate d'argent fixé sur célite. Cette technique a été assez peu utilisée pour l'oxydation d'aminoalcools; nous n'avons relevé que deux exemples, en vue de l'obtention de produits biologiques :

— par F. Khuong-Huu (8) qui obtint une tétrahydrooxazine-1.3 à partir d'un β-aminoalcool à fonctions alcool primaire et amine tertiaire;

— par G. Büchi (9) qui synthétisa une énaminocétone par oxydation d'un aminoalcool à fonctions amine et alcool secondaires.

Nous nous sommes proposé d'étudier, dans une première étape, l'oxydation par le carbonate d'argent d'α-aminoalcools à fonctions alcool secondaire et amine tertiaire. Les études préliminaires ont été effectuées sur le N-méthyl-N-phényl-amino-1 propanol-2 (**1**).

Nous avons observé la formation de deux produits : la méthylaniline (3) et le N-méthyl-N-phénylformamide (2) :

$$\underset{(1)}{\Phi(CH_3)N \overset{(b)}{—} CH_2 \overset{(a)}{—} C(H)(CH_3)-OH} \begin{cases} \xrightarrow{(a)} \underset{(2)}{\Phi(CH_3)N\text{-}CHO} + \text{produits carbonylés} \\ \xrightarrow{(b)} \underset{(3)}{\Phi(CH_3)N\text{-}H} + \text{produits carbonylés} \end{cases}$$

Parmi les produits carbonylés nous avons mis en évidence le formol et l'acétaldéhyde.

Si nous opérons dans le benzène, en présence de tamis moléculaires, nous obtenons 90 % de (2) et 10 % de (3); dans l'eau on obtient exclusivement (3).

Il est important de souligner l'absence d'α-aminocétone correspondant à l'oxydation sélective de la fonction alcool secondaire; ceci semble dû à la différence d'oxydabilité des fonctions amine et alcool. C'est ainsi que nous avons traité par le carbonate d'argent et dans les mêmes conditions, le propanol-2 et la N-diméthylaniline; dans le premier cas nous obtenons l'acétone avec un très faible rendement alors que l'oxydation de la N-diméthylaniline conduit, avec un rendement global de 80 %, à un mélange de **2** et de **3** :

$$C_6H_5-N(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{Celite}]{Ag_2CO_3} \underset{(3)}{C_6H_5-NH-CH_3} + \underset{(2)}{C_6H_5-N(CH_3)-C(H){=}O}$$

La présence de formamide dans cette dernière réaction semble montrer que, quelle que soit la nature de la chaîne carbonée liée à l'azote, l'oxydation a lieu sur le carbone porteur de cet atome. Nous avons pu vérifier que le N-méthyl-N-phényl-amino-1 méthyl-2 propanol-2 (**4**) est oxydé quantitativement par le carbonate d'argent pour donner un mélange d'acétone, de N-méthylaniline et de N-méthyl-N-phénylformamide :

$$\underset{(4)}{C_6H_5-N(CH_3)-CH_2-C(OH)(CH_3)_2} \rightarrow \underset{(3)}{C_6H_5-NH-CH_3} + \underset{(2)}{C_6H_5-N(CH_3)-CH{=}O} + CH_3-C(=O)-CH_3$$

Nous avons pu montrer par ailleurs ([13]) que la formation d'amide n'a pas lieu uniquement avec les dérivés aromatiques, mais également dans le cas de dérivés azotés saturés.

Nos résultats sont à comparer avec ceux de Henbest et Thomas ([5]) qui, par oxydation d'amines aromatiques par MnO_2, obtinrent un mélange d'amines et de formamide après passage par une énamine.

Dans notre cas, il ne semble pas se faire d'énamine intermédiaire : en effet, la N-méthyl-N-isobuténylaniline (**5**) ne donne aucun produit de coupure quand on la traite par le carbonate d'argent. Il est plus vraisemblable d'admettre, comme certains auteurs [([11]), ([12])],

qu'il y a formation d'un immonium intermédiaire qui, par hydrolyse, peut conduire à un mélange d'amine et de dérivé carbonylé. La formation d'amide semble résulter d'une coupure oxydante du même type que celle que l'on rencontre dans l'action de l'acide périodique sur les polyols.

Partie expérimentale. — Les préparations et les constantes physiques des aminoalcools ont été décrites par l'un d'entre nous [14]. L'énamine **5** a été obtenue par action de l'isobutanal sur la N-méthylaniline :

$$C_6H_5-N(CH_3)-CH=C(CH_3)_2$$

($É_2$ 78°; n_D^{20} 1,5571; $\nu_{C=C}$ 1672 cm^{-1}).

RMN : massif de 5 protons aromatiques centré sur 7.10^{-6}; massif du proton énaminique à $5,7.10^{-6}$, méthyle sur l'azote à 3.10^{-6} et les deux méthyles terminaux à 1,65 et $1,75.10^{-6}$.

Litt. : $É_{0,1}$ 50-53°; n_D^{20} 1,5578 [15].

Les oxydations sont effectuées selon le mode opératoire décrit par Fetizon [7]. L'identification et le dosage des produits de réaction sont faits par CPV sur colonne « UCON POLAR 6 % », 6 % KOH, gaz vecteur azote 23 ml/m, $t = 130$, 170°. Les constantes physiques du N-méthyl-N-phénylformamide sont les suivantes : $É_2$ 87,5°; n_D^{20} 1,5604; $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1}.

RMN : massif de 5 protons aromatiques centré sur 7.10^{-6}, singulet du méthyle à $3,25.10^{-6}$, singulet du proton lié au carbonyle à $8,4.10^{-6}$.

Litt. : $É_{15}$ 121°; n_D^{19} 1,5598; $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} [10].

(*) Séance du 18 juin 1973.
(1) Avec la collaboration technique de Mme Maryse Laborde.
(2) B. H. Nicolet et L. A. Shan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1615.
(3) P. Fleury, J. Courtois et M. Grandchamp, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1949, p. 88.
(4) J. Kovar, J. Jary et F. Blaha, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 28, 1963, p. 2199.
(5) G. E. Mac Casland et E. Clydehorswill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3744 et 3923.
(6) H. J. Rooth et A. Brandau, *Archiv der Pharmazie*, 293, 1960, p. 27 et 294, 1961, p. 427.
(7) M. Fetizon et M. Golfier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 901.
(8) F. Khuong-Huu et D. Herlem, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3649.
(9) G. Büchi et H. Wuest, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 609.
(10) H. B. Henbest et A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2032.
(11) R. J. Highet et W. C. Wildman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4399.
(12) M. Fetizon, M. Golfier et P. Mourgues, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4445.
(13) J. P. Laval et A. Verdier, Résultats non publiés.
(14) A. Verdier, *Thèse de Doctorat d'État*, Toulouse, 1966.
(15) E. Benzing, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 521.

Institut National des Sciences appliquées,
Département de Chimie,
avenue de Rangueil,
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation de l'acétylacétate d'éthyle dans le diméthoxyéthane. Effets de groupes partants et assistance électrophile.* Note (*) de MM. **Georges Bram**, **François Guibé** et **Pierre Sarthou**, présentée par M. Henri Normant.

L'alcoylation d'énolates alcalins de l'acétylacétate d'éthyle dans le diméthoxyéthane par une série d'agents alcoylants du type sulfonate, sulfate et sulfite d'éthyle a été étudiée. Le taux de O-alcoylation obtenu à partir de l'énolate de lithium est toujours plus élevé que celui obtenu à partir de l'énolate de sodium, ce qui semble confirmer le mécanisme d'assistance électrophile précédemment proposé.

L'alcoylation d'énolates alcalins de composés β-dicarbonylés comme l'acétylacétate d'éthyle peut conduire à trois produits de mono-alcoylation :

$CH_3-C(=O^{\ominus})\text{=}CH-CO_2Et\ \ M^+$ + RX →

C – alcoylation: $CH_3-CO-CH(R)-CO_2Et$

O – alcoylation: $(RO)(CH_3)C=C(H)(CO_2Et)$ O – Cis ; $(RO)(CH_3)C=C(H)(CO_2Et)$ O – trans

Parmi les nombreux facteurs qui régissent la compétition entre C- et O-alcoylations, la nature du cation M^+ est très importante, surtout lorsque le solvant est peu dissociant.

D'une manière générale, la nucléophilie relative du centre le plus électronégatif de l'anion ambident – ici l'oxygène – augmente quand l'interaction électrostatique avec le cation s'affaiblit ([1]), c'est-à-dire, à charge égale, quand la taille du cation augmente dans l'ordre

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < NR_4^+.$$

Dans une Note précédente ([2]), nous avons signalé que dans le diméthoxyéthane (DME), solvant aprotique complexant de faible constante diélectrique ($\varepsilon = 7,2$), l'énolate de lithium de l'acétylacétate d'éthyle donne un pourcentage d'éther d'énol anormalement élevé avec le sulfate d'éthyle et le tosylate d'éthyle. Dans ce dernier cas, le taux de O-alcoylation augmente cette fois dans l'ordre

$$Na^+ < K^+ < Li^+ \sim Cs^+ < NBu_4^+.$$

Nous avons confirmé cet effet du cation lithium par l'étude de l'orientation de la réaction de **1** ($M^+ = Li^+, Na^+, NBu_4^+$) au sein du DME, avec une série d'agents alcoylants du type sulfonate, sulfate et sulfite d'éthyle (tableau I).

Pour ces agents éthylants les rapports C/O calculés dans le cas de l'énolate de lithium sont *inférieurs* à ceux obtenus avec celui de sodium, tout en demeurant supérieurs à ceux obtenus avec l'énolate de tétrabutylammonium. Au contraire, comme nous l'avons déjà

montré (2), la réaction du bromure d'éthyle avec l'énolate de lithium conduit à un rapport C/O supérieur à celui observé avec l'énolate de sodium.

TABLEAU I

Rapports C/O. Énolate = 0,05 M; T = 40°C.

XEt M⁺...	Li^+	Na^+	NBu_4^+
BrEt (a)........	70-75	60	2,9
$MeSO_3Et$.......	2,4	8,6	0,28
TsOEt.........	2,2	6,0	0,26
SO_4Et_2.........	2,2	4,8	0,26
FSO_3Et (b)......	3,0	3,5	0,32
CF_3SO_3Et (b)....	3,6	3,8	0,30
SO_3Et_2 (c)......	3,8	14,0	0,30

(a) *voir* réf. (2); (b) T = 20°C; (c) T = 100°C.
Les réactions, l'identification des produits et la détermination des rapports C/O ont été effectuées dans les conditions déjà précisées (2). Dans tous les cas, sauf pour SO_3Et_2, les rendements ont été calculés et sont supérieures à 85 %.

Le produit de O-éthylation obtenu est presque exclusivement l'éther d'énol *cis*, ce qui montre [(2), (3), (4)] que les énolates de lithium et sodium réagissent essentiellement sous forme de paires d'ions en U, les rapports C/O observés reflétant donc bien la réactivité intrinsèque des paires d'ions.

Nous pensons que ces résultats vont bien dans le sens de l'interprétation que nous avons déjà proposée (2) : orientation vers la O-alcoylation par assistance électrophile du cation lithium au départ des groupes sulfonates, sulfate et sulfite du même type que celle que Winstein et coll. (5) ont mise en évidence dans l'étude de l'ionisation de tosylates en milieux aprotiques peu polaires (THF, éther). Cette assistance électrophile, d'une part augmente le degré de charge positive du carbone électrophile dans l'état de transition et d'autre part diminue l'interaction énolate-lithium : ces deux effets favorisent l'attaque par l'oxygène, centre nucléophile portant la densité de charge négative la plus forte dans l'anion ambident. L'ampleur de l'orientation par le cation lithium vers la O-alcoylation, déterminée par la grandeur du rapport $(C/O)_{Na}/(C/O)_{Li}$ (tableau II) est plus forte pour les groupes partants mésylate, tosylate et sulfate qui possèdent un caractère inductif donneur d'électrons plus marqué que pour les fluoro- ou trifluorosulfonates où l'effet inductif attracteur des fluors appauvrit les atomes d'oxygène en charge négative, donc diminue leur capacité de coordination avec le lithium.

TABLEAU II

Rapports $(C/O)_{Na}/C/O)_{Li}$

XEt	$(C/O)_{Na}/(C/O)_{Li}$
BrEt..................	~0,8
$MeSO_3Et$.............	3,6
$CH_3C_6H_5SO_3Et$........	2,7
$EtOSO_3Et$............	2,2
FSO_3Et...............	1,2
CF_3SO_3Et............	1,1

Enfin des expériences effectuées avec les tosylates de benzyle et d'allyle (tableau III), pour lesquels les valeurs de $(C/O)_{Na}/(C/O)_{Li}$ sont de 4,8 et 3,9 respectivement, c'est-à-dire supérieurs à celles du tosylate d'éthyle (*cf.* tableau II), paraissent compatibles avec un

mécanisme d'assistance électrophile. En effet, ce mécanisme doit impliquer un état de transition à caractère ionique marqué qui devrait être favorisé dans de tels systèmes benzyliques ou allyliques.

TABLEAU III

	$(C/O)_{Li}$	$(CO/)_{Na}$	$(C/O)_{Na}/(C/O)_{Li}$
$TsO—CH_2C_6H_5$	11	53	4,8
$TsO—CH_2—CH=CH_2$	13	50	3,9

Cependant, avec le tétrafluoroborate de triéthyloxonium (Et_3O^+, BF_4^-), pour lequel un mécanisme d'assistance électrophile paraît difficile à concevoir, les premiers résultats que nous avons obtenus montrent que l'énolate de lithium donne aussi un taux de O-alcoylation plus élevé que celui de sodium. Toutefois, certains facteurs particuliers au réactif utilisé (hétérogénéité due à son insolubilité dans le DME, caractère instantané de la réaction, possibilité d'un mécanisme différent) rendent actuellement difficile toute interprétation des orientations observées avec ce réactif de Meerwein.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) W. J. LE NOBLE, *Synthesis*, 1970, p. 1.
(2) G. BRAM, F. GUIBE et P. SARTHOU, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4903.
(3) A. L. KURTS, A. MACIAS, I. P. BELETSKAYA et O. A. REUTOV, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3037.
(4) B. MILLER, H. MARGULIES, T. DRABB Jr et R. WAYNE, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3801 et 3805.
(5) (*a*) S. WINSTEIN, S. SMITH et D. DARWISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5511; (*b*) S. WINSTEIN, E. C. FRIEDRICH et S. SMITH, *Ibid.*, 86, 1964, p. 305.

*Laboratoire
de Chimie organique biologique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,*
Bât. 420,
91405 *Orsay*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des spirophosphorannes : alcoolyse de la liaison* P^V—NMe_2 *et synthèse de diphosphorannes.* Note (*) de MM. **Daniel Bernard** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

La liaison P^V—NMe_2 présente une grande réactivité, ce qui a permis d'effectuer un certain nombre de réactions sur des spirophosphorannes en conservant la structure pentacovalente. Des diphosphorannes ont ainsi pu être obtenus.

Nous avons déjà signalé une certaine similitude réactionnelle entre les composés du phosphore trivalent et pentavalent dans les réactions d'acidolyse de la liaison P—N [(1), (2)]. Nous avons trouvé une similitude du même ordre dans les réactions d'alcoolyse de la liaison P—NMe_2.

R = H. **1** : $\delta(^{31}P) = +28.10^{-6}$; R = H. **3** : $\delta(^{31}P) = +28.10^{-6}$.

R = Me. **2** : $\delta(^{31}P) = +36.10^{-6}$; R = Me. **4** : $\delta(^{31}P) = +36.10^{-6}$.

Les composés **1** (3) et **2** (4) donnent quantitativement, en quelques heures, par chauffage sous courant d'azote, à reflux du benzène pour **1** et du chlorobenzène pour **2**, les composés **3** (3) et **4** (4). La réaction est plus lente pour le composé **2** qui présente un cycle tétraméthylé. Notons que les réactions d'alcoolyse du diméthylamino-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 sont plus lentes que celles du diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2; par ailleurs, une liaison P^{III}—N extracyclique est plus labile qu'une liaison P^{III}—N intracyclique [(5), (6)], ce qui est le cas également de la liaison P^V—N :

5 : $\delta(^{31}P) = +39,5.10^{-6}$; **6** : $\delta(^{31}P) = +39,8.10^{-6}$.

6 (4) est obtenu quantitativement à partir de **5** (7) sans rupture de la liaison P—N intracyclique même à reflux du benzène.

L'éthylène glycol et le pinacol donnent également des réactions d'alcoolyse :

10 : huile; δ (^{31}P) = $+29.10^{-6}$; RMN, ^{1}H : OCH_2, 3,55 et 4.10^{-6}; $\nu_{OH} = 3\,395\ cm^{-1}$.

11 : huile; δ (^{31}P) = $+36.10^{-6}$; RMN, ^{1}H : Me, $1{,}20.10^{-6}$; OCH_2, 3,70 et $4.10{,}10^{-6}$; $\nu_{OH} = 3\,400\ cm^{-1}$.

12 : F 144°C; δ (^{31}P) = $+44.10^{-6}$; RMN, ^{1}H : Me $1{,}15.10^{-6}$ (3 H) et $1{,}21.10^{-6}$ (9 H); H, $6{,}68.10^{-6}$; $J_{POCH} = 7{,}5$ Hz; $\nu_{C=O} = 1\,693\ cm^{-1}$.

Ce dernier schéma montre que les réactions de **1** ou de **2** avec le pinacol conduisent toujours à la cyclisation de ce dernier avec soit ouverture du cycle glycolique (**1** → **11**), soit ouverture du cycle insaturé (**2** → **12**), l'ordre de stabilité croissante qu'il est possible d'en déduire étant [8] :

cycle saturé non substitué < cycle insaturé substitué < cycle saturé substitué.

Ceci est confirmé par la réaction des spirophosphorannes à liaison P—H, **7**, **8** [9] et **9** sur le benzile. Cependant la réaction **9** → **12** ne se fait qu'avec un taux de transformation de 40 % malgré un chauffage à 120°C, sans solvant pendant 24 h; en fin de réaction **9** et **12** sont isolés par cristallisation fractionnée.

L'analyse des spectres des composés obtenus par réaction d'un diol sur **1** ou **2** nous a montré qu'à côté de **10** et **11**, un autre composé était formé (notamment **1**+pinacol donne en RMN de ^{31}P deux signaux $+36.10^{-6}$, correspondant à **11**, et $+28.10^{-6}$ correspondant à une structure du type **1**, **3** ou **10**). Ceci nous a suggéré que la fonction hydroxyle libre de **10** et **11** pourrait attaquer la liaison P^{V}—NMe_2 de **1** ou **2** qui n'a pas

encore réagi pour conduire à des diphosphorannes. Nous avons effectué alors les deux séries de réactions suivantes afin d'obtenir des diphosphorannes purs :

R = R' = H **16**
R = H, R' = Me **17**
R = R' = Me **18**

16 : Huile; δ (^{31}P) = +29.10^{-6}; RMN, ^{1}H : OCH_2, 3,50 et 3,95.10^{-6}.

17 : Huile; δ (^{31}P) = +29.10^{-6} (50 %), +36.10^{-6} (50 %); RMN, ^{1}H : Me, 1,12 et 1,16.10^{-6}; OCH_2, 3,6 et 4.10^{-6}.

18 : F 159°C; δ (^{31}P) = +36,5.10^{-6}; RMN, ^{1}H : Me, 1,10 et 1,15.10^{-6}; OCH_2, 4,08.10^{-6}.

Nous avons ainsi obtenu par deux voies différentes les diphosphorannes **16**, **17** et **18**. La structure de ces produits est prouvée sans ambiguïté par RMN de ^{1}H et de ^{31}P et par analyse élémentaire, par exemple : **17** présente en RMN de ^{31}P deux signaux, d'intensité égale, à +29 et +36,5.10^{-6} qui sont, par corrélation avec les structures déjà décrites, caractéristiques de l'environnement différent des deux atomes de phosphore; les protons de la chaîne glycol de **18** présentent un signal en RMN de ^{1}H composé de quatre pics, les deux branches centrales étant de plus faible intensité, caractéristique de l'enchaînement linéaire P—O/\/OP. L'alcoolyse de la liaison P^{V}—NMe_2 est également possible par des α aminoalcools

19 : δ (^{31}P) = +40.10^{-6}; ν_{NH} 3 330 cm^{-1}; RMN, ^{1}H : NMe, 2,96.10^{-6}; J_{PNCH} = 9,50 Hz (3 H) et 2,38.10^{-6} (3 H).

La formation d'un diphosphoranne n'est pas observée dans les conditions de la réaction, l'alcoolyse devant se faire plus rapidement que la transamination par le groupe aminé de **19**. La réaction inverse effectuée à partir du spirophosphoranne à liaison P—H **20** donne également **19** et un produit secondaire (35 %), δ (^{31}P) = +51.10^{-6} qui ne correspond pas à un diphosphoranne et dont la structure n'a pas encore été élucidée. La structure **20** en équilibre avec une forme tautomère trivalent **20'**, contient également des traces de **21**; l'addition de N méthylaminoéthanol à **20-20'** donne **21**, la réaction

étant réversible. La formation de produit secondaire dans la réaction **20** → **19** pourrait provenir de l'une de ces structures en équilibre. Ramirez et coll. ([11]) ont montré que les réactions de trans alcoolyse sur les pentaoxyphosphorannes étaient catalysées par les bases. Dans notre cas, l'influence de triéthylamine dans le milieu réactionnel n'a pas

20 : $\delta\,(^{31}P) = +62.10^{-6}$; $J_{PH} = 756$ Hz. **20'** : $\delta\,(^{31}P) = -136{,}5.10^{-6}$.

21 : $\delta\,(^{31}P) = -141.10^{-6}$.

conduit à une modification significative de la vitesse de la réaction mais la diméthylamine dégagée dans le milieu peut servir de catalyseur basique, nos résultats n'infirment donc pas ceux obtenus sur les pentaoxyphosphorannes.

L'ensemble de ces réactions permet de mieux comprendre les mécanismes de substitution sur les phosphorannes ainsi que des facteurs régissant la stabilité des différentes formes pentacoordinées en présence.

Les déplacements chimiques en RMN de ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4. Les spectres RMN, ^1H ont été enregistrés dans C_6D_6 sauf pour **12** et **19** ($CDCl_3$).

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4161.

(2) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3455.

(3) F. Ramirez, M. Nagabhushanam et C. P. Smith, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1785.

(4) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrahedron* (à paraître).

(5) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 136.

(6) T. Mukaiyama et Y. Kodaira, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, p. 1297.

(7) D. Bernard et R. Burgada, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 418.

(8) D. Bernard, C. Laurenco et R. Burgada, *J. Organometal. chem.*, 47, 1973, p. 113.

(9) M. Willson, Communication personnelle.

(10) R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 5833.

(11) F. Ramirez, K. Tasaka, N. B. Desai et C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 751; F. Ramirez, G. V. Loewengart, E. A. Tsolis et K. Tasaka, *Ibid.*, 94, 1972, p. 3531; F. Ramirez, K. Tasaka et R. Hershberg, *Phosphorus*, 2, 1972, p. 41.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pressions partielles d'équilibre* P_{O_2} *pour des ferrites de* MnZn. Note (*) de MM. **Roger Morineau** et **Max Paulus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Nous avons déterminé, par thermogravimétrie (de 900 à 1400°C), les pressions partielles d'oxygène (de 10^{-5} à 1 atm) en équilibre avec des ferrites de MnZn, la pression totale étant de 1 atm. Sur les diagrammes $\log P_{O_2} = f(1/T)$ les lignes d'isocomposition sont des droites parallèles pour toutes les compositions. La comparaison des courbes $\log P_{O_2} = f(\% Fe^{2+}$ en poids) pour des compositions de même teneur en Fe et de teneurs différentes en MnZn, montre que le Mn intervient dans le mécanisme d'oxydoréduction des ferrites de MnZn. En outre, le ferrite semble métastable à la température ambiante.

Dans la fabrication des ferrites, le contrôle de l'atmosphère, particulièrement pendant le refroidissement, permet de conserver la composition et la structure développées à haute température. Une pression partielle d'oxygène mal adaptée change le degré d'oxydation du composé, mais aussi l'énergie des points de grains ([1]) et peut provoquer une migration des cations d'où une hétérogénéité de composition ([2]). Les résultats connus pour les ferrites de Mn, Zn sont peu nombreux; nous citerons, entre autres, les travaux de Blank, Machlen et Slick [([3]), ([4]), ([5])].

Les dispositifs et techniques expérimentaux seront décrits par ailleurs ([6]). Nous rappelons les principales précautions à prendre :

— maintenir le fléau de la balance à une température uniforme;

— faire les corrections de variations de poussée du gaz en fonction de la température;

— ne pas employer de platine (creuset, suspension) dans la zone chaude du four, la réaction platine-oxygène entraînant une perte de masse peu reproductible;

— faire varier progressivement et assez lentement la pression partielle d'oxygène et (ou) la température, pour rendre les pertes de zinc très faibles.

La précision relative sur P_{O_2} est de $\pm$ 3 %. L'erreur absolue sur le pourcentage en poids de Fe^{2+} est de $\pm$ 0,07 qui se décompose en une erreur absolue de $\pm$ 0,02 due aux pesées et une erreur absolue de $\pm$ 0,05 due à l'analyse chimique.

A la fin d'un essai thermogravimétrique, les échantillons sont refroidis à poids constant jusqu'à 800°C environ, puis un refroidissement rapide permet d'éviter toute variation de masse, la température étant trop basse pour que le ferrite réagisse avec l'atmosphère. L'analyse chimique fournit sur ces échantillons homogènes, le degré d'oxydation final qui sert de référence.

Nous avons étudié les quatre compositions suivantes

	Fe_2O_3	MnO	ZnO % mole
1.	53	30	17
2.	53	26	21
3.	51	30	19
4.	51	26	23

Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent les diagrammes log $P_{O_2} = f(1/T)$ construits à partir des résultats expérimentaux. Dans le domaine spinelle, les courbes à degré d'oxydation constant sont des droites ayant la même pente pour les quatre compositions étudiées. Nous avons trouvé la même pente pour la composition 52,5 Fe_2O_3-47,5 MnO ainsi que

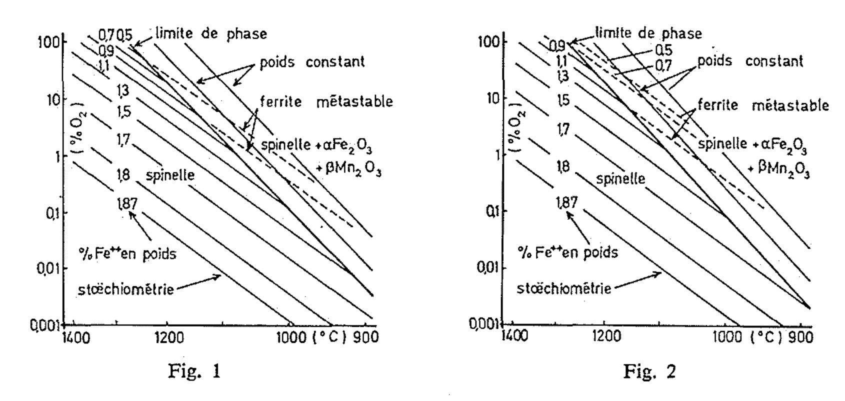




Fig. 1. — Diagramme log $P_{O_2} = f(1/T)$ pour la composition 53 Fe_2O_3-30 MnO-17 ZnO.

Fig. 2. — Diagramme log $P_{O_2} = f(1/T)$ pour la composition 53 Fe_2O_3-26 MnO-21 ZnO.

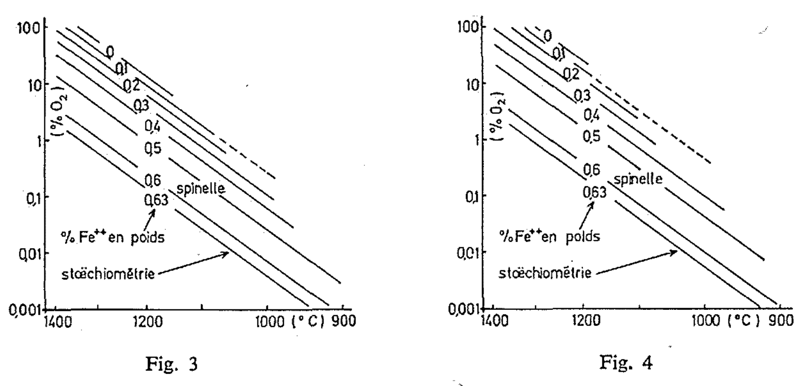


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. — Diagramme log $P_{O_2} = f(1/T)$ pour la composition 51 Fe_2O_3-30 MnO-19 ZnO. La limite de phase n'a pas été déterminée. La ligne discontinue correspond à l'état métastable.

Fig. 4. — Diagramme log $P_{O_2} = f(1/T)$ pour la composition 51 Fe_2O_3-26 MnO-23 ZnO. La limite de phase n'a pas été déterminée. La ligne discontinue correspond à l'état métastable.

Slick ([5]) pour la composition 54,9 Fe_2O_3-26,8 MnO-18,3 ZnO. Cette pente correspond pour la réaction de transfert d'une mole d'oxygène de la phase solide à la phase gazeuse à une enthalpie $\Delta H = 67$ kcal.

Pour des différences constantes en Fe^{2+}, les droites d'isocomposition sont d'autant plus resserrées que le ferrite est plus oxydé. Donc près de la stœchiométrie, des variations notables de P_{O_2} n'entraînent que de très faibles variations du degré d'oxydation.

Dans le domaine à plusieurs phases — phases spinelle et $\alpha\, Fe_2O_3$ et éventuellement la phase $\beta\, Mn_2O_3$ pour des conditions plus oxydantes ([5]) — les droites à poids constant sont presque parallèles à la limite de phase (*fig.* 1) et ne sont pas des droites d'isocomposition pour le spinelle présent dans ce domaine polyphasé.

Lors des essais thermogravimétriques, le changement de pente à la limite de phase n'est pas réversible. On l'observe lors du passage du domaine polyphasé au domaine monophasé, mais n'est pas décelable dans l'autre sens bien que la limite de phase soit dépassée. Cette irréversibilité met en évidence l'existence d'un domaine métastable du ferrite assez étendu; par exemple la droite à 0,5 % Fe^{2+} (*fig.* 1) se prolonge jusqu'à 1100°C où le poids reste stable malgré un palier de plusieurs heures.

Cet état métastable rend plus longue la détermination de la limite de phase (non déterminée pour les compositions à 51 % en mole de Fe_2O_3, *fig.* 3 et 4). Il serait intéressant

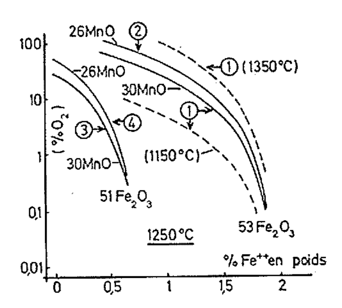


Fig. 5. — Courbes $\log P_{O_2} = f(\% Fe^{2+}$ en poids) à 1 250°C pour les quatre compositions étudiées. Les courbes discontinues correspondent à la composition 1 à 1 350 et 1 150°C.

de la prolonger le plus loin possible vers les basses températures et faibles pressions partielles d'oxygène, pour vérifier si elle conserve la même pente. En effet, en prenant comme exemple le ferrite à 53 Fe_2O_3, 30 MnO, et en extrapolant la limite de phase vers les basses températures, toutes les droites d'isocomposition du domaine spinelle couperaient la limite de phase avant d'atteindre la température ambiante; le ferrite obtenu à la température ambiante serait alors dans un état métastable. Notons que Slick a également trouvé un domaine métastable pour le ferrite 54,9 Fe_2O_3-26,8 MnO-18,3 ZnO ([5]).

Sur la figure 5, les courbes 1, 2 et 3, 4 de $\log P_{O_2} = f(\% Fe^{2+}$ en poids) sont relatives à des compositions ayant la même teneur en fer et des rapports Mn/Zn différents. La différence entre ces courbes montre que le Mn intervient dans le mécanisme d'oxydoréduction et que le problème ne peut être traité en tenant seulement compte de l'équilibre $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$. La différence entre les courbes 1 et 2 ou 3 et 4 ne peut être attribuée aux erreurs expérimentales. En effet, en ordonnée, la précision sur P_{O_2} est telle qu'elle n'affecte pas sensiblement la position des courbes; en abscisse, chaque point est défini avec une erreur absolue de $\pm$ 0,02 (erreur due aux pesées) et une erreur de $\pm$ 0,05 due à l'analyse chimique fixant la référence.

L'erreur sur la référence *déplace chaque courbe dans son ensemble* sans en changer la forme. Nous remarquons ainsi que les courbes 1 et 2 ne peuvent pas être confondues pour un pourcentage en Fe^{2+} en poids inférieur à 1,4.

L'analyse du mécanisme d'oxydoréduction des ferrites de Mn, Zn à partir de ces résultats, fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) A. Hamelin et M. Paulus, *International Conference on ferrites*, Kyoto, juillet 1970.
(2) M. Paulus et C. Guillaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1175.
(3) J. M. Blank, German Patent n° 1.158.482, 6 octobre 1958.
(4) E. D. Macklen et P. Johns, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 1022.
(5) P. I. Slick, *International Conference on ferrites*, Kyoto, juillet 1970.
(6) R. Morineau et M. Paulus, *Physica Statu Solidi*, 1973 (à paraître).

Laboratoire d'Étude et de Synthèse des Microstructures,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations en refroidissement continu de l'alliage de titane* $TA_6V_6E_2Zr$. Note (*) de Mme **Martine Hourcade**, MM. **Claude Beauvais** et **Bernard Hocheid**, présentée par M. Paul Bastien.

L'étude de la décomposition de l'alliage $TA_6V_6E_2Zr$ (Al 6,56 %-V 5,25 %-Sn 1,99 %-Zr 6,4 %) au cours de refroidissements continus à vitesse variable, a permis de tracer les courbes TRC après préchauffage de 20 mn à 975°C.

Elle a abouti également à la mise en évidence d'une vitesse critique de trempe martensitique de l'ordre de 5°C/s et d'un domaine de vitesse (≃ 300 et 5°C/s) où l'alliage durcit fortement par suite de la présence possible de phase ω.

Une étude précédente [(1), (2)] avait abouti au tracé des courbes TTT relatives à l'alliage de titane $TA_6V_6E_2Zr$ (composition : Al 6,56 %-V 5,25 %-Sn 1,99 %-Zr 6,4 %-Fe 0,76 %-Cu 0,76 %). Il s'agissait d'un travail préliminaire mais indispensable avant de passer à l'étude des transformations de l'alliage en refroidissement continu à vitesses variables; cette recherche qui a abouti au tracé des courbes TRC (transformation en refroidissement continu), a pour but d'expliquer les propriétés obtenues après les traitements thermiques industriels et de faciliter la mise au point de ceux-ci.

Ces courbes TRC (*fig.*) ont été déterminées après chauffage de 20 mn à 975°C, c'est-à-dire à une température où existe la phase β_0 cubique centrée (la transformation $\alpha_{HC}+\beta_{CC} \rightarrow \beta_{0CC}$ se termine à 925°C).

Un dispositif permettant de refroidir les échantillons à des vitesses variables contrôlées, et d'interrompre les refroidissements à tout instant par une trempe à l'eau glacée, a été mis au point (ces arrêts sont en principe échelonnés tous les 50 degrés). Les courbes ont été tracées grâce à des essais micrographiques, radiocristallographiques et sclérométriques effectués sur les échantillons ainsi traités.

La courbe A (*fig.*) matérialise l'apparition de phase α aux joints de grains; cette phase apparaît ensuite beaucoup plus rapidement, à l'intérieur des grains à partir de la ligne C. Entre ces deux courbes, les phases en présence sont α, β, X (une phase inconnue se manifestant par une seule raie de diffraction), et la matrice β_p faiblement enrichie en éléments bétagènes en raison de l'apparition de α.

La courbe D partiellement confondue avec C correspond à la disparition de X. A l'exception des vitesses très lentes (inférieures à 150°C/h), cette disparition semble être associée à la formation d'une quantité suffisante de phase α. Aucune explication satisfaisante n'a été donnée jusqu'ici à la persistance de la phase X jusqu'à l'ambiante pour les refroidissements très lents; seule l'existence de deux phases X distinctes permettrait de justifier ce comportement; une étude complémentaire au microscope électronique permettra peut-être de faire la lumière sur ce phénomène qui n'a, par ailleurs, pas de conséquences industrielles sensibles.

A gauche de la ligne D, entre les courbes C et F, la matrice que nous appellerons β_r, est fortement enrichie en éléments bétagènes, du fait de la formation abondante de phase α.

La courbe F indique la fin de toute évolution structurale visible; elle correspond en micrographie à la fin d'une précipitation fine de α dans les zones de β non trans-

formées, et en radiocristallographie à la stabilisation du paramètre de β. Pour les vitesses lentes, les phénomènes à droite et à gauche de D sont analogues ; seule l'absence ou la présence de X fait la différence.

La ligne M_S déterminée par dilatométrie et marquant le début de la transformation martensitique $\beta_0 \rightarrow \alpha'$ est une ligne sensiblement horizontale qui se prolonge jusqu'à la loi de refroidissement TAS. Pour les vitesses plus faibles, cette ligne devrait s'incurver

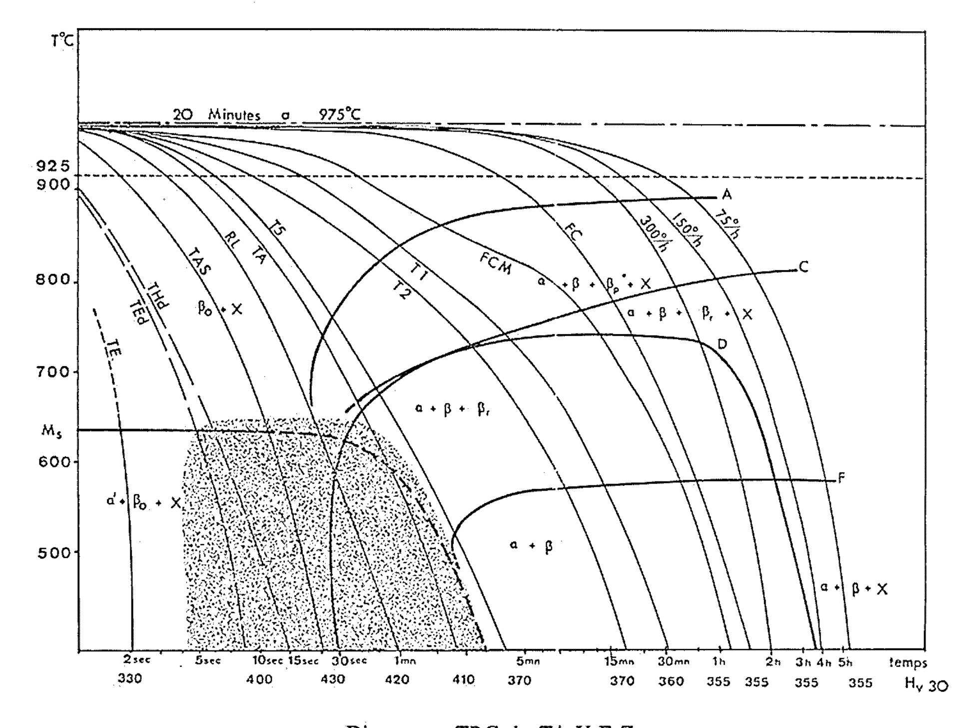


Diagramme TRC du $TA_6V_6E_2Zr$.

vers le bas ([3]), à la suite de la formation de α ; mais il est plus raisonnable de parler d'une vitesse critique de trempe martensitique de l'ordre de 5°C/s.

La seule preuve de l'existence d'une phase ω submicroscopique, déjà signalée [([1]), ([2])], est la valeur élevée de la dureté après trempe (zone ombrée du diagramme). Cette zone est limitée par deux vitesses critiques (300 et 5°C/s) dont l'intérêt pratique est évidemment très grand puisque ces deux vitesses correspondent sensiblement à la trempe à l'eau glacée et à la trempe à l'air.

Les résultats, reportés sur la figure, des mesures de dureté Vickers effectuées sur les échantillons après refroidissement complet, illustrent ces constatations.

Conclusion. — Cette étude a permis de mettre en évidence les différents mécanismes de décomposition de l'alliage en fonction de la vitesse de refroidissement. Elle montre surtout qu'il existe :

— une vitesse critique de trempe martensitique (5°C/s) ;

— un domaine de vitesse (300 et 5°C/s); où la naissance d'une phase submicroscopique ω pourrait expliquer le fort durcissement de l'alliage.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) M. Hourcade, C. Beauvais et B. Hocheid, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1239.

(2) M. Hourcade, C. Beauvais et B. Hocheid, 3e *Journée d'Étude du titane et de ses alliages*, Nantes, 17-18 mai 1973.

(3) Y. C. Huang, S. Suzuki, H. Kaneko et T. Sato, *Thermodynamics of the* M_S *point in titanium alloys* (*The Science Technology and Application of titanium*, Jaffee and Promisel, Pergamon Press).

Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Influence de la grosseur du grain et de la teneur en carbone sur le pic irréversible de Snoek dans le cas de la martensite obtenue à partir d'alliages fer-nickel-carbone.* Note (*) de M. **Michel Carrard**, Mme **Ludmila Hyspecka**, MM. **Jacques Plusquellec**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

Cette Note a pour objet de montrer que la taille du grain de l'austénite primaire ne modifie ni la hauteur ni la température du pic irréversible de Snoek de la martensite aciculaire, obtenue à partir d'alliages Fe-Ni-C récemment trempés.

L'élévation de la teneur du carbone en insertion entraîne une augmentation de la hauteur du pic; sa température (215 K) est indépendante de cette teneur et de la température M_s si celle-ci est telle qu'un phénomène d'autorevenu ne puisse se manifester.

Nous avons montré dans des travaux antérieurs [(1), (2)] qu'un pic dû à la formation d'atmosphères de carbone de type Snoek autour des dislocations mobiles pouvait exister dans la martensite récemment trempée. Ce pic étudié sur un alliage Fe-Ni-C (M_s = 223 K) se produit à une température de 215 K lorsque l'échantillon n'a subi aucun maintien avant trempe (77 K) à une température supérieure à l'ambiante. Nous avons proposé, comme Guiu (3) qu'au cours de la transformation martensitique, se créent des dislocations mobiles, celles-ci étant, au cours d'un chauffage, à partir de 77 K, bloquées par un réarrangement de type Snoek des atomes de carbone situés au voisinage immédiat de ces dislocations.

Dans cette Note, on montre l'influence de la grosseur du grain, de la teneur du carbone en insertion et de la température M_s sur le pic dû à la formation d'atmosphères de type Snoek pour quelques alliages Fe-Ni-C.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Trois alliages A, B et C (tableau) ont subi un traitement d'homogénéisation suivi d'un refroidissement à l'eau (1 323 K, 2 h). Des éprouvettes usinées à partir de l'alliage B ont été ensuite, après trempe (77 K), maintenues 2 h à 1 073 K (B_1), 1 323 K (B_2) ou 1 473 K (B_3) afin d'obtenir des grosseurs du grain d'austénite différentes.

TABLEAU

Caractéristiques des alliages

Alliage	Composition en % (poids) C	Ni	Grosseur de grain (mm)	M_s
A	0,15	27,82	0,060-0,088	243 K
B_1	0,34	27,21	0,088-0,125	213 K
B_2	»	»	0,125-0,177	223 K
B_3	»	»	0,250-0,352	231 K
C	0,68	17,60	0,125-0,352	218 K

La technique des lames minces a permis de constater, pour tous les alliages, que, après trempe, on obtient de la martensite aciculaire, le pourcentage d'austénite résiduelle ne dépassant jamais 8 %,

L'appareil utilisé pour la mesure de Q^{-1} en fonction de la température a déjà été décrit par ailleurs [(4), (5)]. Les essais ont été effectués, à partir de 77 K, sur des structures martensitiques récemment trempées, les vitesses de chauffage des échantillons étant de 1 K/mn.

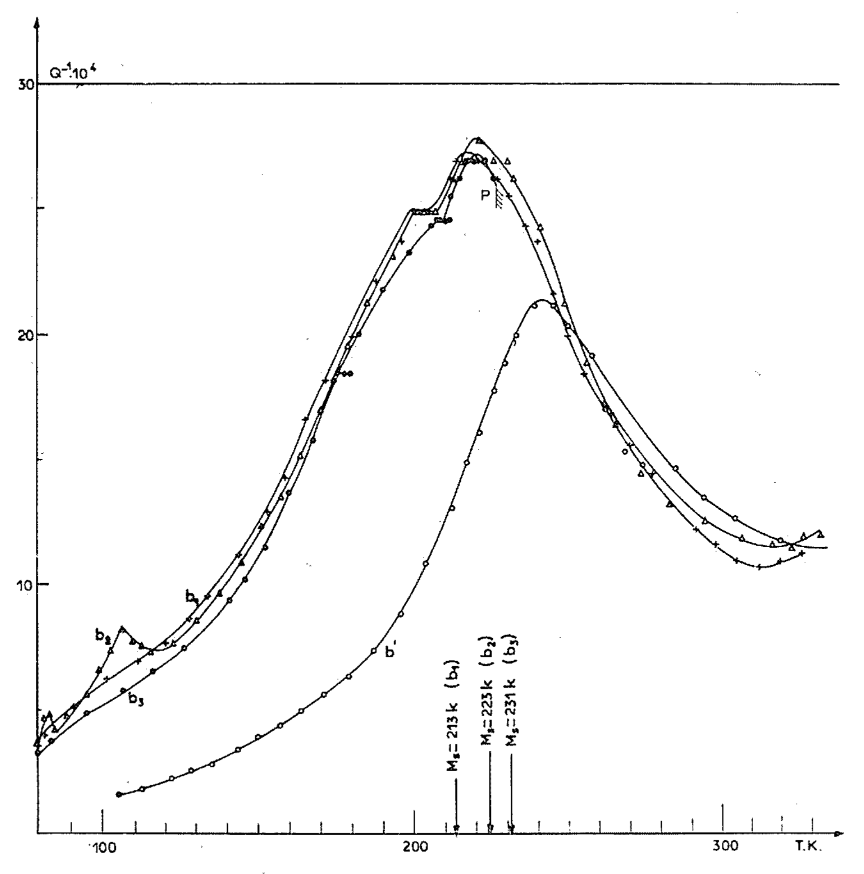


Fig. 1. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour différentes grosseurs du grain de l'austénite de départ avec maintien préalable de 3 h à 873 K sous vide.
b' : après arrêt de b_3 en P.

Influence de la grosseur du grain. — Nous avons tracé sur la figure 1 les variations de Q^{-1} en fonction de la température pour les échantillons B_1, B_2 et B_3 (courbes b_1, b_2, b_3) ayant subi un maintien supplémentaire en température sous vide (873 K, 3 h). La hauteur et la température du maximum du pic n'apparaissent pas sensiblement affectées par les variations de grosseurs du grain étudiées. Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs (6), car ce pic irréversible, dans le cas de la martensite récemment trempée, est dû à un réarrangement à courte distance de type Snoek du carbone en insertion [(1), (2)].

Par ailleurs, l'épaulement précédant le pic est dû à la présence d'hydrogène dans les échantillons (2).

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE. — Sur la figure 2, on peut voir les variations de Q^{-1} en fonction de la température pour les échantillons provenant des alliages A (courbe *a*, après le maintien de 3 h à 873 K), B_2 (courbe b_2, après le maintien de 3 h à 873 K) et C (courbe *c*, sans maintien supplémentaire de 3 h à 873 K). La température

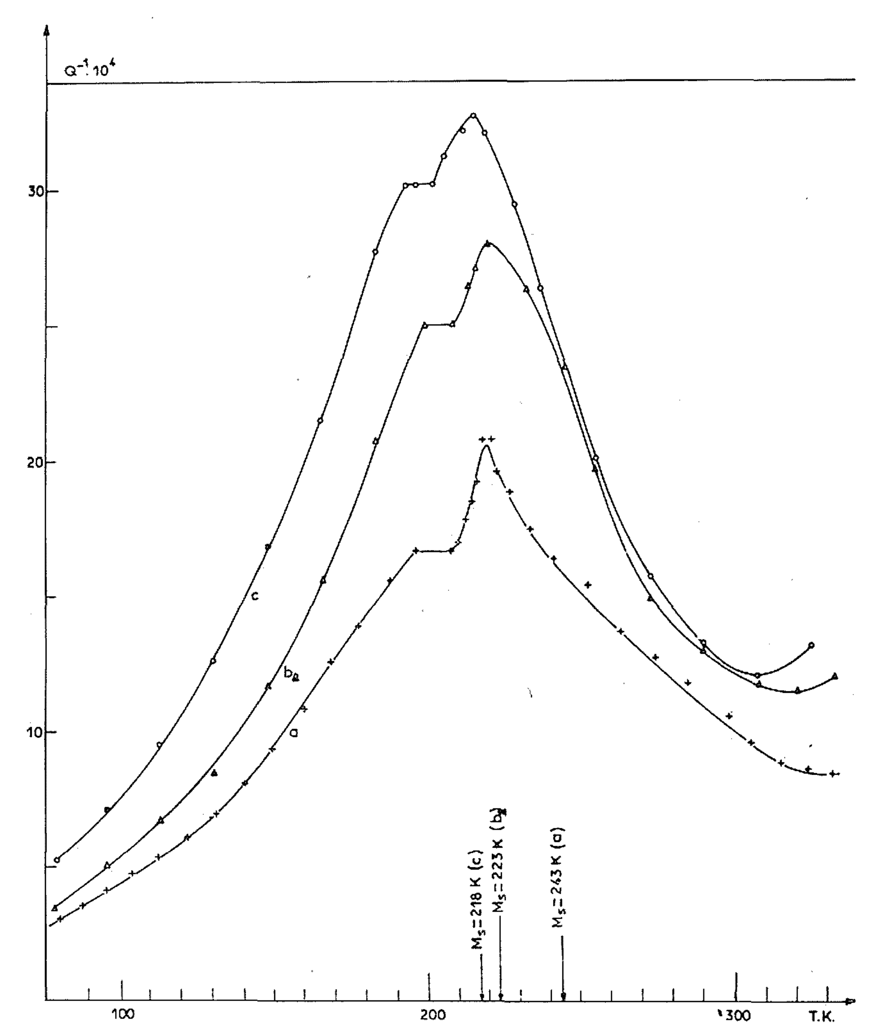


Fig. 2. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour différentes teneurs en carbone.
a : 0,15 % C, maintien 3 h à 873 K sous vide;
b_2 : 0,34 % C, maintien 3 h à 873 K sous vide;
c : 0,68 % C, brut d'usinage.

du pic ne varie que légèrement de 218 K (courbes *a* et b_2) à 215 K (courbe *c*), tandis que sa hauteur augmente lorsque la teneur en carbone croît.

Conofagos (2) a également montré que si, avant la transformation martensitique, on maintient des éprouvettes (C = 0,43 %; Ni = 24,5 %) des laps de temps croissant à 873 K

la hauteur du pic diminue et celui-ci se décale vers des températures plus élevées. De même, on constate sur la figure 3 (alliage C) des effets analogues pour des éprouvettes maintenues (873 K, 3 h) dans des conditions différentes de pression résiduelle Pi (Pc > Pc' > Pc").

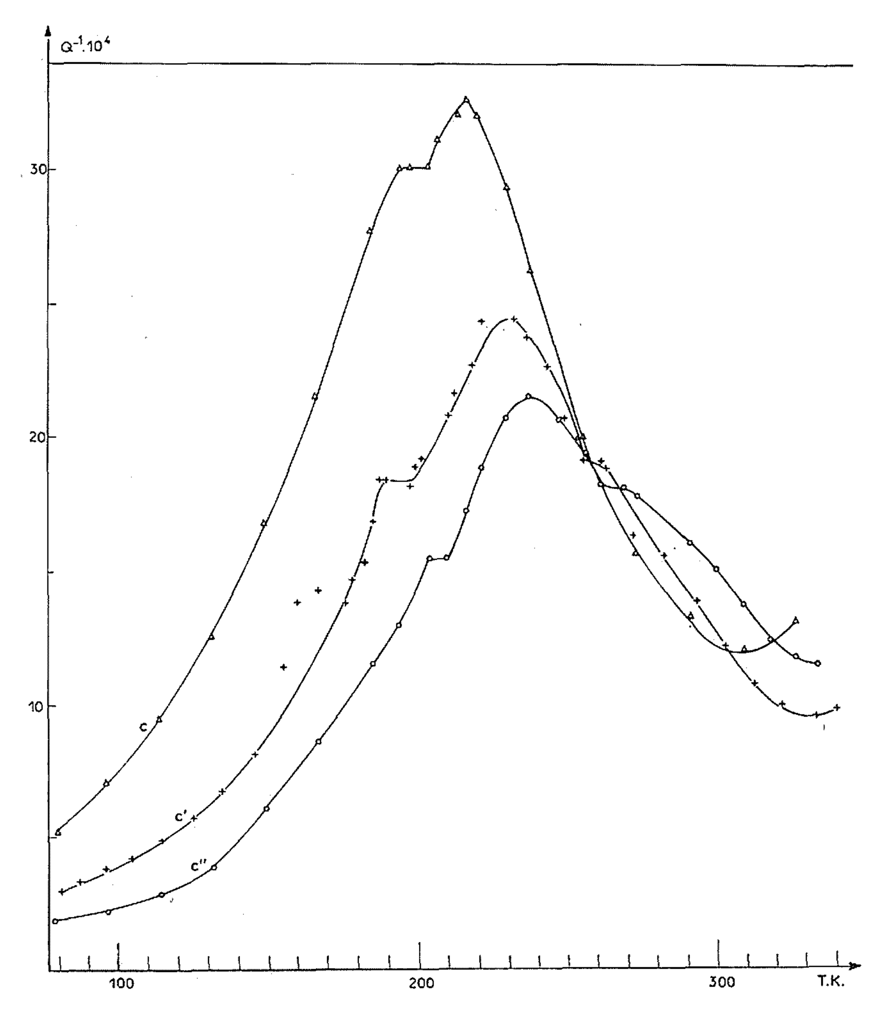


Fig. 3. — Variations de Q^{-1} en fonction de T pour des échantillons de la coulée C.
c : sans maintien préalable;
c', *c"* : maintien 3 h à 873 K (pression de maintien pour *c'* supérieure à celle de *c"*).

Discussion. — D'après la théorie de Schoeck et Seeger [7] un déplacement des dislocations peut provoquer dans un certain domaine de températures et de vitesses des sauts collectifs de type Snoek au voisinage des dislocations. Cette théorie a été utilisée [1] pour expliquer la présence d'un pic irréversible dû au carbone dans la martensite récemment trempée. Le déplacement des dislocations mobiles, créées par la transformation marten-

sitique, peut, lors d'une montée en température à partir de 77 K, provoquer le réarrangement irréversible, entraînant le blocage des dislocations, d'atomes de carbone entre sites interstitiels voisins. Le pic de frottement intérieur disparaît complètement lors d'une seconde montée en température.

Les résultats de la figure 2 sont en accord avec ceux de Achar [8] qui a fait varier la teneur en carbone et la densité des dislocations mobiles par écrouissage. Dans le cadre de ce travail, nous pouvons admettre que la densité des dislocations mobiles est constante, car il s'agit toujours de martensite aciculaire [9]. En conséquence, la figure 2 montre une augmentation de la hauteur du pic avec la teneur en carbone. Les figures 1



Fig. 4. — Microstructure de l'éprouvette correspondant à la courbe *c* de la figure 3 (G × 500).

et 2 illustrent le fait que la grosseur du grain, la teneur en carbone et la température M_s (comprise entre 213 et 243 K) ne modifient pas la température du pic.

Les deux paramètres (grosseur du grain d'austénite initiale et teneur en carbone) ne peuvent expliquer seuls la grande différence existant entre les températures du pic relevées sur la figure 3; aussi nous avons été amenés à considérer l'influence de la température M_s. En effet, après un maintien à 873 K (prolongé aux trois pressions différentes utilisées) apparaît une graphitisation (*fig.* 4) entraînant une diminution de la teneur en carbone en insertion. Ceci se traduit par une augmentation importante de la température M_s. Dans ces conditions, au cours du refroidissement (10 K/mn jusqu'à 150 K), des dislocations mobiles dans la martensite déjà formée peuvent être freinées par des atomes de carbone (phénomène d'autorevenu) provoquant ainsi des effets soit de type Snoek, soit de type Cottrell. Ensuite, au cours de la montée en température (courbes c' et c'' de la figure 3) il est logique de constater le déplacement en température du pic décrit ci-dessus. La courbe b' de la figure 1 obtenue après arrêt de la courbe b_3 au point P puis refroidissement à 77 K et remontée en température confirme cette hypothèse. Ces résultats

expliquent également les raisons pour lesquelles différents chercheurs ([10]) n'ont pas pu mettre en évidence le pic de Snoek dans la martensite récemment trempée obtenue à partir d'alliages fer-carbone car la température M_s de celle-ci est trop élevée, entraînant au cours du refroidissement un phénomène d'autorevenu.

(*) Séance du 25 juin 1973.

([1]) E. CONOFAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 274, série C. 1972, p. 35.

([2]) E. CONOFAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 480.

([3]) F. GUIU, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 365.

([4]) E. CONOFAGOS, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1972.

([5]) E. CONOFAGOS, Congrès *Hydrogène dans les Métaux*, Paris, 1972, I, sect. 2, p. 97.

([6]) J. C. SWARTZ, *Acta Met.*, 17, 1969, p. 1511.

([7]) G. SCHOECK et A. SEEGER, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 469.

([8]) S. ACHAR, *Thèse Doct. of Phil. Univ. Surrey*, Grande-Bretagne, 1971.

([9]) W. S. OWEN, M. J. ROBERTS, *Dynamic aging in iron-nickel-carbon martensite. Dislocations dynamics*, Battel Inst., 1968, p. 357.

([10]) P. STARCK, B. L. AVERBACH et M. COHEN, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 91.

Institut de Physique et Métallurgie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Chatenay-Malabry.*
et
Institut de Physique des Usines V. Z. K. G.,
Ostrava,
Tchécoslovaquie.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Caractéristiques de sous-joints de flexion dans les lamelles* Al_2Cu *eutectiques, déformées par fluage.* Note (*) de MM. **Denis Proulx** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation au microscope électronique de lames minces eutectiques Al-Al_2Cu après fluage a permis de déterminer les caractéristiques de sous-joints de flexion dans Al_2Cu. Le plan du joint et la direction des dislocations sont très voisins de (001) et [100] respectivement. Le vecteur de Burgers des dislocations entières a pour module $c = 4,87$ Å.

Lorsque des grains eutectiques Al-Al_2Cu, comprimés suivant $[11\bar{2}]$ Al, fluent à 300°C, des sous-joints de flexion pure apparaissent dans les lamelles Al_2Cu. Ils servent à accommoder la courbure de celles-ci lors de leur flambage plastique qui caractérise le stade tertiaire des courbes de fluage [1].

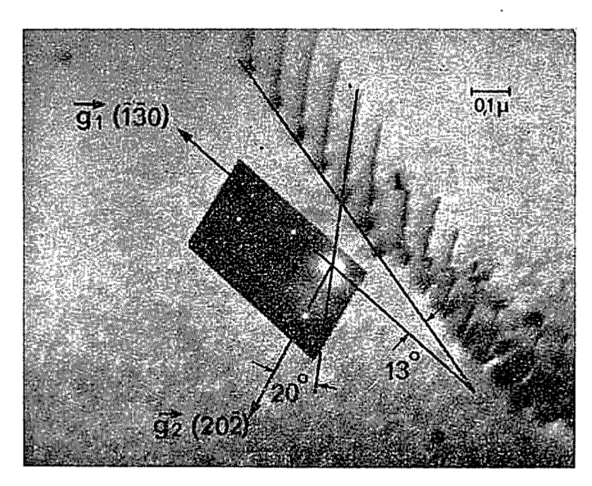


Fig. 1. — Détermination de la direction et du plan des dislocations d'un sous-joint de flexion dans Al_2Cu à l'aide du diagramme de diffraction $[3\bar{1}3]$.

La maille Al_2Cu est quadratique centrée, de paramètres $a = 6,06$ Å et $c = 4,87$ Å [2]. Très peu d'études ont porté sur les propriétés mécaniques de cette phase. Récemment, Kirsten [3] a signalé une déformation plastique à partir de 400°C et noté des systèmes de glissement. Dey et Tyson [4] ont effectué des tractions et des compressions et mesuré le volume et l'énergie d'activation. Pour déterminer la direction de glissement dans Al_2Cu, c'est-à-dire celle du vecteur de Bürgers, nous avons étudié par microscopie électronique des lames minces eutectiques. Les conditions d'extinction habituelles étant difficiles à employer sur ces échantillons, nous avons étudié des sous-joints de flexion pure dans Al_2Cu, et déterminé successivement la direction et le plan des dislocations, puis le module du vecteur de Bürgers, par une méthode indirecte.

DIRECTION ET PLAN DES DISLOCATIONS. — La figure 1 représente un sous-joint et le diagramme de diffraction correspondant. La position relative de celui-ci par rapport au sous-joint tient compte de la rotation de l'image du microscope au grossissement choisi. L'indexation du diagramme de diffraction donne $g_1 = (\bar{1}\bar{3}0)$ et $g_2 = (20\bar{2})$. Ces vecteurs définissent le plan écran qui est représenté en traits interrompus sur la figure 2. Il a comme normale la direction $[3\bar{1}3]$ des électrons.

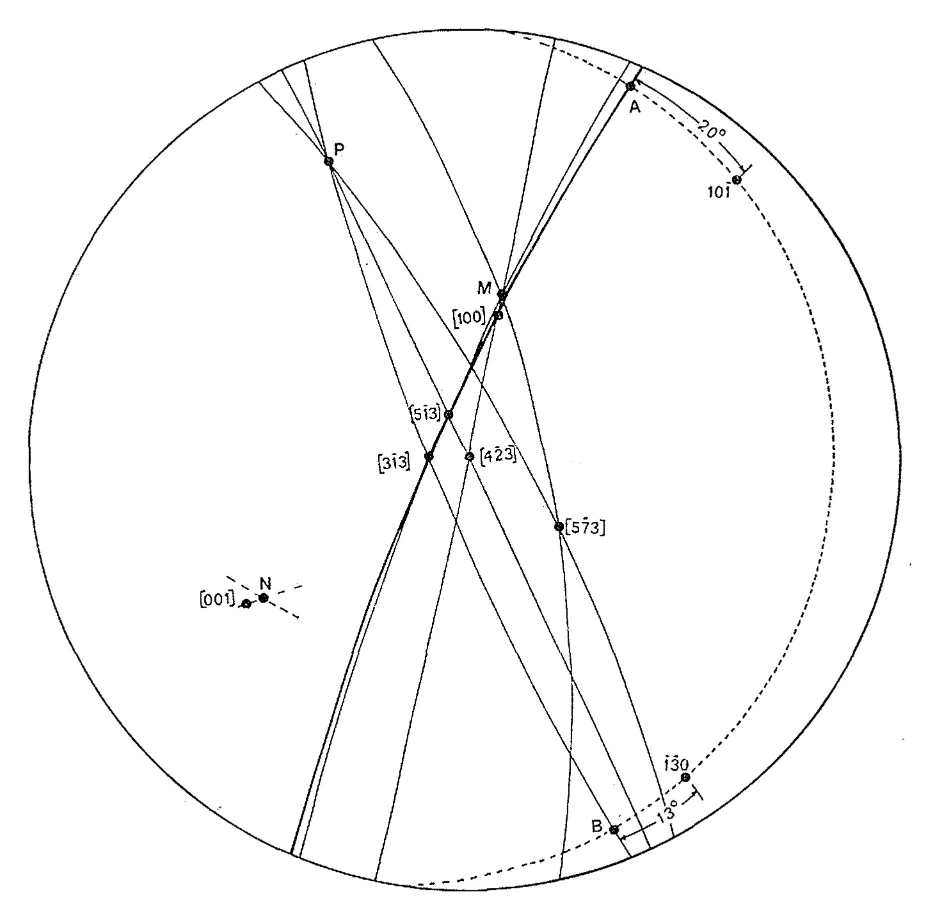


Fig. 2. — Projection stéréographique utilisée pour déterminer la direction des dislocations (point M) et la normale au plan (point N) du sous-joint.

Dans le plan écran la direction de l'image des dislocations se situe à 20° de $(20\bar{2})$ en s'éloignant de $(\bar{1}\bar{3}0)$ (*fig.* 2); elle est représentée par le point A sur la projection. La direction vraie des dislocations se situe donc dans le plan (représenté en trait large) qui passe par le point A et $[3\bar{1}3]$. En exploitant de même un second diagramme de diffraction géométriquement indépendant, on obtient un deuxième plan dont l'intersection avec le premier donne la direction des dislocations. Pour avoir une meilleure précision, nous avons analysé plusieurs clichés de diffraction avec les photographies correspondantes en inclinant les lames minces dans des positions très éloignées. Ainsi,

comme le montre la figure 2, le dépouillement des clichés $[3\bar{1}3]$, $[5\bar{1}3]$ $[4\bar{2}3]$ et $[5\bar{7}3]$ situe la direction des dislocations du sous-joint observé en M, c'est-à-dire à moins de deux degrés et demi de la direction [100].

La direction de la trace du sous-joint dans le plan de la lame est déterminée par ce même procédé; elle est représentée par le point P sur la figure 2. La normale au plan du sous-joint se situe alors en N, la direction de cette normale étant orthogonale aux deux directions contenues dans le plan. Puisqu'un écart de quelques degrés est inférieur à la précision expérimentale de la méthode, nous concluons que les sous-joints de flexion sont contenus dans les plans (001), la direction des dislocations de sous-joints étant [100].

VECTEUR DE BÜRGERS DES DISLOCATIONS. — Un sous-joint de flexion pure est constitué de dislocations coins parallèles dont le vecteur de Bürgers **b** est perpendiculaire au plan du joint. Il produit une désorientation θ reliée à la distance D entre les dislocations :

$$|\mathbf{b}| = \mathrm{D}\,\theta.$$

L'angle θ est mesuré d'après le déplacement R_0 des lignes de Kikuchi, en tenant compte de l'angle α entre le pinceau d'électrons et la direction de l'axe de rotation. Par ailleurs la distance réelle D séparant les dislocations dans le sous-joint est obtenue à partir de sa projection *d* :

$$|b| = \frac{R_0\, d \sin u}{L \sin v \sin \alpha}.$$

u est l'angle entre la direction réelle des dislocations et l'intersection du plan écran avec le plan du joint; *v* est l'angle entre la projection des dislocations et l'intersection ci-dessus.

Par dépouillement des micrographies et des diagrammes de diffraction, nous avons déterminé les valeurs de R_0, *d*, *u*, *v*, α pour sept sous-joints de flexion dans Al_2Cu. Ceux-ci ont été choisis parce qu'ils présentent une grande régularité dans l'espacement des dislocations et que celles-ci sont rectilignes et parallèles. Lorsque la géométrie du joint n'est pas régulière sur toute sa longueur, comme pour la figure 1 les mesures sont faites sur la partie la plus régulière du joint. En vue d'augmenter la précision sur la valeur R_0, le déplacement des lignes de Kikuchi sur les plaques photographiques est observé à l'agrandisseur. Une longueur de caméra équivalente L est calculée à partir du diagramme de diffraction agrandi.

Les sept valeurs calculées pour $|\mathbf{b}|$ se situent de part et d'autre de la valeur 4,87 Å et, dans tous les cas, ne s'en éloignent pas plus de ± 15 %. Puisque cette valeur correspond à la longueur de la maille quadratique élémentaire de Al_2Cu suivant l'axe *c*, et compte tenu du fait que les sous-joints observés sont des sous-joints de flexion pure, le vecteur **b** des dislocations est en module et en direction :

$$\mathbf{b} = c\,[001].$$

Comparé au vecteur de Bürgers des dislocations dans Al (**b** = 2,86 Å), la valeur trouvée est relativement grande. Cependant c'est la valeur la plus faible que la maille élémentaire de Al_2Cu puisse donner à une dislocation entière. Et notre méthode fondée sur la rotation produite par un sous-joint de flexion conduit effectivement au glissement associé à des dislocations entières.

La direction prévue pour **b** est en accord avec la direction de glissement [001] que Kirsten (3) a signalée par observation de traces de glissement.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) D. Proulx, *Étude du fluage de l'eutectique lamellaire* Al-Al_2Cu *en compression* (*Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble, 1973).
(2) A. J. Bradley et P. Jones, *J. Inst. Metals*, 51, 1933, p. 131.
(3) Ch. R. Kirsten, *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin*, 4, 1962, p. 596-597.
(4) B. N. Dey et W. R. Tyson, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 9, 1972, p. 215.

Université de Sherbrooke, Québec, Canada
et
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S. (L. A. 29),
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères*.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline de la N-acétyl-α-D-galactosamine.*

Note (*) de M. **Alain Neuman**, Mme **Hélène Gillier-Pandraud** et M. **François Longchambon**, présentée par M. Henri Normant.

Les cristaux de N-acétyl-galactosamine se présentent sous l'aspect de petites plaquettes incolores à troncatures irrégulières. La maille monoclinique a les caractéristiques géométriques suivantes :

$$a = 9{,}161 \pm 0{,}002\,\text{Å}, \qquad b = 6{,}321 \pm 0{,}001\,\text{Å}, \qquad c = 9{,}209 \pm 0{,}002\,\text{Å};$$

$$\beta = 107^{\circ}{,}88 \pm 0^{\circ}{,}02;$$

$$\text{Groupe spatial : } P2_1; \qquad Z = 2; \qquad d_x = 1{,}376.$$

Les intensités diffractées ont été mesurées au moyen d'un diffractomètre automatique à monocristaux pour le rayonnement MoK_{α}. Les méthodes directes [programme MULTAN ([1]), ([2])] ont conduit à la structure qui a été affinée par moindres carrés suivant une modification du programme ORFLS ([3]). Le facteur R final est de 0,046.

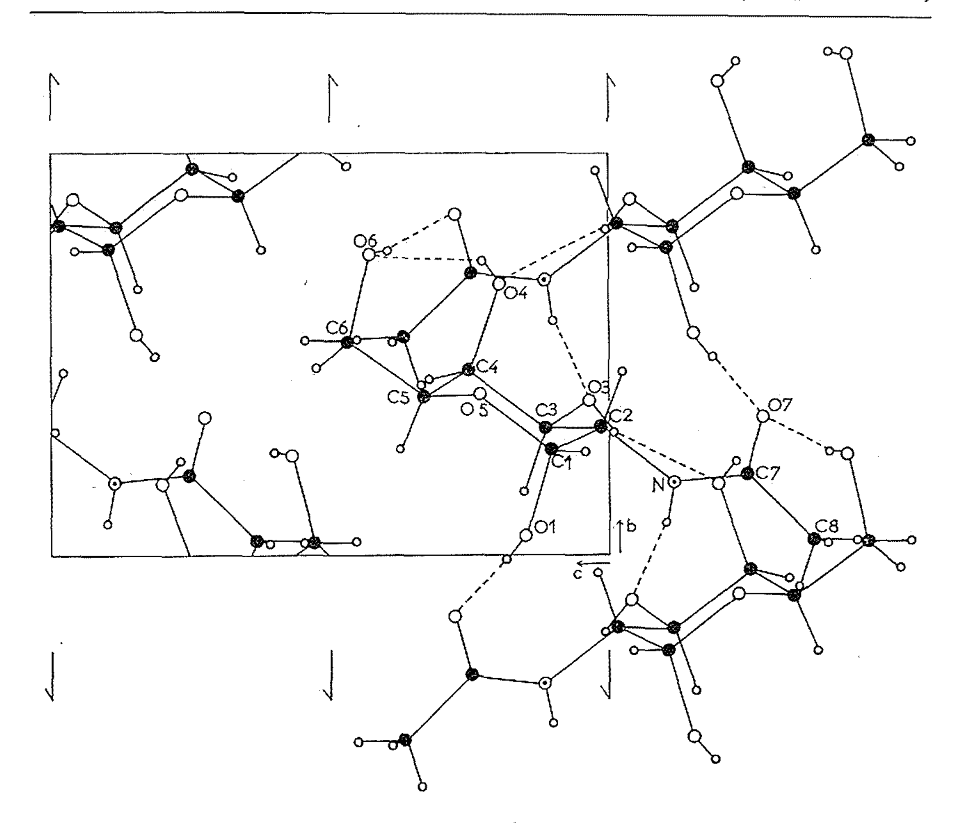
TABLEAU I

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
C (1).........	0,1395	0,2618	0,1041	0,031	0,034	0,035	—0,006	—0,004	0,010
C (2).........	0,2473	0,3211	0,0129	0,034	0,020	0,028	0,002	0,000	0,009
C (3).........	0,4133	0,3180	0,1151	0,023	0,032	0,029	—0,001	—0,002	0,008
C (4).........	0,4317	0,4613	0,2516	0,026	0,034	0,034	—0,002	—0,001	0,010
C (5).........	0,3180	0,3964	0,3343	0,027	0,037	0,029	—0,002	0,001	0,006
C (6).........	0,3215	0,5343	0,4698	0,043	0,054	0,029	—0,002	—0,001	0,009
C (7).........	0,1184	0,2012	—0,2483	0,027	0,039	0,030	—0,002	—0,004	0,013
C (8).........	0,1187	0,0397	—0,3679	0,039	0,061	0,041	0,003	—0,025	0,012
O (1).........	0,1686	0,0511	0,1504	0,043	0,033	0,054	—0,007	0,003	0,019
O (3).........	0,5161	0,3873	0,0385	0,040	0,037	0,044	—0,014	—0,016	0,025
O (4).........	0,4129	0,6741	0,1975	0,064	0,029	0,051	—0,008	—0,006	0,036
O (5).........	0,1630	0,4000	0,2327	0,025	0,039	0,031	0,000	—0,005	0,010
O (6).........	0,2894	0,7503	0,4302	0,034	0,050	0,044	—0,003	—0,011	0,012
O (7).........	0,0219	0,3443	—0,2757	0,033	0,048	0,033	0,018	0,000	0,005

Le tableau I donne les coordonnées fractionnaires ainsi que les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les atomes d'hydrogène ont été localisés. Les tableaux II et III fournissent respectivement les distances interatomiques intramoléculaires et les angles de valence. Le numérotage adopté pour les atomes est explicité par la figure qui représente la structure de la N-acétyl-galactosamine vue parallèlement à l'axe $\vec{a}$.

Le cycle pyrannique adopte la conformation chaise $^4C_1$ pour laquelle les liaisons C (1)—O (1), C (4)—O (4) sont en position axiale. Les trois autres liaisons entre un atome de carbone cyclique et un substituant volumineux se trouvent en position équatoriale.

Les distances C—C et C—O sont conformes à celles d'autres hexoses. On remarque, comme pour ces autres composés, le raccourcissement de la liaison C (1)—O (1) aboutissant au carbone anomérique.



La moyenne des angles ayant pour sommet un carbone sp^3 est de 109°,4 c'est-à-dire très proche de la valeur théorique.

TABLEAU II

Distances interatomiques intramoléculaires (σ = 0,01 Å)

C (1)—O (5).......	1,433	C (4)—C (5).......	1,523
C (1)—O (1).......	1,399	C (5)—C (6).......	1,514
C (1)—C (2).......	1,527	C (5)—O (5).......	1,441
C (2)—N..........	1,450	N—C (7)..........	1,327
C (2)—C (3).......	1,523	C (7)—O (7).......	1,235
C (3)—O (3).......	1,409	C (7)—C (8).......	1,503
C (3)—C (4).......	1,516	C (6)—O (6).......	1,420
C (4)—O (4).......	1,426		

TABLEAU III

Angles de valence intramoléculaires (σ = 0°,6)

C (2) C (1) O (5).....	110°,3	C (4) C (3) O (3).....	107°,9	C (6) C (5) O (5).....	107°,1
C (2) C (1) O (1).....	107 ,8	C (2) C (3) O (3).....	112 ,3	C (5) C (6) O (6).....	113 ,0
O (1) C (1) O (5).....	111 ,2	C (3) C (4) C (5).....	109 ,5	C (2) N C (7).....	123 ,9
C (1) C (2) C (3).....	110 ,4	C (5) C (4) O (4).....	113 ,6	N C(7) O (7).....	123 ,6
C (3) C (2) N........	110 ,2	C (3) C (4) O (4).....	107 ,6	N C (7) C (8).....	115 ,7
C (1) C (2) N........	111 ,4	C (4) C (5) O (5).....	111 ,1	O (7) C (7) C (8).....	120 ,7
C (2) C (3) C (4).....	109 ,9	C (4) C (5) C (6).....	114 ,3	C (1) O (5) C (5).....	113 ,2

La délocalisation d'électrons au niveau du groupement amide se traduit par un léger allongement de la liaison C (7)–O (7), par un raccourcissement très sensible de la liaison C (7)–N et par la proche planéïté des atomes O (7), C (8), C (7), N, H (N) et C (2). Le raccourcissement de C (7)–N est plus prononcé ici que pour la N-acétyl-glucosamine [4].

Comme il apparaît sur la figure, les atomes O (6) et H (5) sont en position *trans* ce qui amène les liaisons C (6)–O (6) et C (4)–O (4) à être pratiquement parallèles. De ce fait, la proximité des atomes O (4) et O (6) permet l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire O (4)–H (O (4))...O (6) qui n'existe pas dans le méthyl-α-D-galacto-pyrannose monohydraté [5]. Les distances observées pour la N-acétyl-galactosamine sont : O (4)...O (6), 2,755 Å et H (O (4))...O(6), 2,10 Å.

Dans le cristal, chaque molécule de N-acétyl-galactosamine participe à un réseau complexe de liaisons hydrogène et l'on peut de plus, noter de nombreux contacts de Van der Waals entre atomes d'oxygène et d'hydrogène. La molécule dont les positions atomiques sont données par le tableau I, échange huit ponts hydrogène avec les molécules voisines (′) qui s'en déduisent par les opérations de symétrie mentionnées ci-dessous :

($-x$, $1/2+y$, $-z$) :			
O (7)...O (1)′	2,706 Å	O (7) ......H (O (1))′	1,74 Å
O (6)...O (7)′	2,832	H (O (6))...O (7)′	1,93
($-x$, $-1/2+y$, $-z$) :			
O (1)...O (7)′	2,706 Å	H (O (1))...O (7)′	1,74 Å
O (7)...O (6)′	2,832	O (7).......H (O (6))′	1,93
($1-x$, $1/2+y$, $-z$) :			
O (4)...O (3)′	2,798 Å	O (4).......H (O (3))′	2,24 Å
O (3)...N′	2,899	O (3).......H (N)′	2,08
($1-x$, $-1/2+y$, $-z$) :			
O (3)...O (4)′	2,798 Å	H (O (3))...O (4)′	2,24 Å
N......O (3)′	2,899	H (N)......O (3)′	2,08

Ces liaisons hydrogène intermoléculaires associent les molécules en feuillets parallèles au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ suivant lequel se développent les cristaux.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

[1] G. Germain et M. M. Wolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
[2] G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Ibid.*, A, 27, 1971, p. 368.
[3] W. R. Busing et H. A. Lévy, *ORXFLS*, 1962, Oak Ridge National laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
[4] L. N. Johnson, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 885.
[5] B. M. Gate House et B. J. Poppleton, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 654.

Département de Chimie-Biochimie,
U. E. R. de Médecine et Biologie humaine,
Université de Paris XIII,
74, *rue Marcel-Cachin,*
93000 *Bobigny*
et
Department of Structural Chemistry,
The Weizmann Institute of Science,
Rehovot, Israël.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur quelques dérivés pyrimidinés de l'iridium.* Note (*) de M[lle] **Fernande Larèze** et M[me] **Liliane Bokobza-Sebagh**, présentée par par M. Georges Champetier.

Réactions de la pyrimidine avec $K_2IrH_2OCl_5$ donnant, suivant les conditions, $K_2IrpymCl_5$, *cis*- et *trans*-$KIrpym_2Cl_4$. Transformations en acide Ir(pymH)pymCl_4, *cis*- et *trans*-$Irpym_2H_2OCl_3$.

Il a été possible d'introduire jusqu'à cinq coordinats pyridazine dans la sphère de coordination de l'iridium, alors que le nombre maximal avait été de quatre pour la pyridine et la pyrazine ([1]). Nous observons que la pyrimidine (pym) ne conduit qu'à des dérivés mono- et disubstitués. Les dérivés supérieurs ne se forment pas dans les conditions habituellement utilisées pour obtenir les corps analogues ([1]).

I. Pentachloropyrimidineiridates(III). — *a. Sel de potassium.* — Une solution de 0,1 g de $K_2IrH_2OCl_5$ et 0,05 g de pyrimidine dans 2 cm^3 d'eau, initialement brun verdâtre, devient peu à peu rouge foncé, en 3 jours à température ambiante; après filtration de traces d'insoluble amorphe, concentration à très petit volume et lavages avec très peu d'eau, Rdt 52 %. Réaction plus rapide (2 mn) à l'ébullition, mais produit moins pur.

Aiguilles rouille; très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol.

$K_2IrpymCl_5.H_2O$: calculé %, C 8,80; H 1,11; Cl 32,47; K 14,33; N 5,13; trouvé %, C 8,65; H 1,17, 1,24; Cl 32,30; K 14,65, 14,44; N 5,20, 5,37.

b. Acide. — Se prépare par action de HCl sur le sel d'argent insoluble (sel de potassium et excès de $AgNO_3$; lavages par centrifugation); des impuretés sont séparées en extrayant l'acide par l'éthanol anhydre. Déliquescent, rouge foncé, très soluble dans l'eau et l'éthanol; ne cristallise pas.

II. Tétrachlorodipyrimidineiridates(III). — Les deux isomères des sels de sodium et surtout d'ammonium, ne pouvant pas être séparés, on prépare ceux de potassium; rappelons que la séparation avait été réalisée uniquement avec les sels de sodium dans le cas des dipyrazinés ([2]).

Les deux isomères $KIrpym_2Cl_4$ se forment par chauffage à 100° pendant 1 h de 1 g de $K_2IrH_2OCl_5$ et 1 cm^3 de pyrimidine dans 10 cm^3 d'eau (par suite de la faible proportion de *trans*, la séparation ci-dessous est plus difficile pour des quantités inférieures à 1 g).

1. Isomère *trans*. — *a. Sel de potassium.* — La solution précédente est évaporée à sec sous vide (H_2SO_4); le résidu est lavé plusieurs fois avec peu d'eau (élimination de KCl et des résines), et ensuite épuisé à l'eau. Les solutions sont réunies tant qu'elles sont jaune orangé (isomère *cis*); on sépare celles qui sont légèrement jaune rosé (mélange, transformé ultérieurement en acides), puis rosées (*trans*). L'isomère *trans* est redissous

dans peu d'eau chaude; après filtration d'un léger insoluble et évaporation lente à température ambiante, Rdt 13 %; de petites quantités sont encore obtenues (ci-dessous) à partir des solutions jaune rosé et lors de la purification du *cis*.

Cristaux aux contours irréguliers; rose saumon, peu soluble dans l'eau.

trans-$KIrpym_2Cl_4.0,5\,H_2O$: calculé %, C 17,72; H 1,67; Cl 26,15; K 7,21; N 10,33; trouvé %, C 17,63; H 1,61; Cl 25,44; K 7,32; N 10,26.

b. Acide. — Le sel de potassium *trans* est dissous dans le minimum d'eau chaude et traité par l'acide chlorhydrique (concentration finale en HCl : 4 M environ); on chauffe 5 mn à 100° et après refroidissement on centrifuge l'acide microcristallin, puis lave à l'eau. Il est recristallisé par dissolution dans l'eau à l'ébullition (filtration d'un léger insoluble) et concentration lente à petit volume; Rdt 88 %.

Aiguilles ou petits rectangles rouge orangé; très peu soluble dans l'eau, insoluble dans HCl 4 M.

Il s'agit d'un pseudoacide [*voir* l'acide *trans*-dipyridaziné ([2])] comme le montre le spectre infrarouge ([3]).

trans-$Ir(pymH)pymCl_4$: calculé %, C 19,40; H 1,83; Cl 28,64; N 11,32; trouvé %, C 19,12; H 1,91; Cl 28,84; N 10,97.

c. Sel de pyrimidinium. — N'est pas obtenu pur par une technique analogue à celle du *cis* (*voir* ci-dessous).

2. Isomère *cis*. — *a. Acide.* — On ne peut pas isoler à l'état pur le sel de potassium *cis* par cristallisation fractionnée (il contient environ 2 % de *trans*). La séparation est complète au stade des acides.

Les solutions jaune orangé (§ 1 *a*), contenant principalement l'isomère *cis*, sont réunies et concentrées, puis traitées comme précédemment; l'acide *trans* insoluble est séparé, lavé avec HCl 4 M jusqu'à ce que les solutions soient incolores. Les eaux de lavage sont mélangées au milieu réactionnel et le tout est concentré à très petit volume sous vide (KOH). L'acide est lavé avec HCl 4 M pour éliminer KCl et les résines, puis avec de la propanone; Rdt 62 %.

Cristaux rectangulaires orangés; très soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, peu soluble dans la propanone.

Structure analogue à celle de l'isomère *trans* ([3]).

cis-$Ir(pymH)pymCl_4.H_2O$: calculé %, C 18,71; H 2,16; Cl 27,62; N 10,96; trouvé %, C 18,88, 18,85; H 2,13, 2,15; Cl 27,60, 27,70; N 10,93, 10,88.

b. Sel de potassium. — Une solution d'acide *cis* est neutralisée par la quantité théorique de KOH M; on évapore lentement à température ambiante. Le sel est pur après lavages avec peu d'eau puis d'éthanol; Rdt 90 %.

Longues aiguilles brillantes; jaune foncé, soluble dans l'eau.

cis-$KIrpym_2Cl_4$: calculé %, C 18,02; H 1,51; Cl 26,59; K 7,33; N 10,51; trouvé %, C 18,0; H 1,75; Cl 26,57; K 7,49, 7,41; N 10,56.

c. Sel de pyrimidinium. — Sa préparation est réalisée par dissolution à chaud de 0,10 g d'acide *cis* et 0,05 cm^3 de pyrimidine dans 0,5 cm^3 d'eau, évaporation à température ordinaire et lavage à l'éthanol anhydre; Rdt 93 %.

Parallélèpipédes jaune foncé; hydrolysé par l'eau.

cis-pymHIrpym$_2$Cl$_4$: calculé %, C 25,05; H 2,28; Cl 24,65; N 14,61; trouvé %, C 24,39, 24,47; H 2,41, 2,33; Cl 24,71, 24,57; N 14,59, 14,48.

III. TRICHLOROAQUODIPYRIMIDINEIRIDIUM(III). — Les deux isomères sont obtenus par aquation photochimique des sels de potassium ou des acides correspondants dipyrimidinés. Par voie thermique, l'isomère *cis* ne fournit que des produits résineux.

1. ISOMÈRE *trans*. — Une solution aqueuse à 2 % (sursaturée) de *trans*-KIrpym$_2$Cl$_4$ est irradiée pendant 24 h [lampes à incandescence, puissance totale 3 kW ([4])]. La solution, initialement rose, se décolore progressivement et le produit cristallise; après plusieurs lavages à l'eau il est pur; Rdt 90 %.

Parallélèpipédes (longues aiguilles au départ de l'acide) jaune rosé foncé; insoluble dans l'eau, soluble dans les bases alcalines, avec régénération par les acides.

trans-Irpym$_2$H$_2$OCl$_3$.H$_2$O : calculé %, C 19,42; H 2,44; Cl 21,50; N 11,32; trouvé %, C 19,75, 19,48; H 2,49, 2,38; Cl 21,17, 21,08; N 11,28, 11,25.

2. ISOMÈRE *cis*. — L'irradiation est réalisée en solution plus concentrée (7 %) et sa durée est plus longue (48 h); après évaporation à très petit volume, le produit est essoré et lavé plusieurs fois avec le minimum d'eau; Rdt 26 %.

Poudre amorphe jaune, soluble dans l'eau.

cis-Irpym$_2$H$_2$OCl$_3$.H$_2$O : calculé %, C 19,42; H 2,44; Cl 21,50; N 11,32; trouvé %, C 19,20, 19,19; H 2,46, 2,27; Cl 20,99, 20,69; N 11,28, 11,15.

Les configurations des complexes dipyrimidinés sont en accord avec leurs spectres infrarouges ([3]).

IV. ESSAIS D'OBTENTION DES COMPLEXES TRI- ET TÉTRAPYRIMIDINÉS. — Il n'est pas possible de mettre ces dérivés en évidence par chauffage de diverses matières premières (K$_2$IrH$_2$OCl$_5$, dérivés dipyrimidinés, acides ou salifiés, ou *cis*-Irpym$_2$H$_2$OCl$_3$) avec la pyrimidine dans différentes conditions : de 100 à 180°, en l'absence ou en présence d'éthanol, même en tube scellé sous vide, éventuellement dans l'éthanol anhydre (pour l'acide *cis*-dipyrimidiné), avec des durées variables; il en est de même de l'irradiation prolongée en présence de pyrimidine en solution aqueuse. Il se forme dans tous les cas des résines jaune foncé, parfois même de l'iridium (dans l'éthanol). Il semble que la pyrimidine subisse une altération, car les tubes scellés, après chauffage à 180°, présentent une surpression à l'ouverture.

Si l'on compare les réactivités de la pyridine et des trois diazines (pyd, pym, pyr), en ce qui concerne la formation de complexes avec l'iridium, on peut arriver aux conclusions suivantes.

Par rapport à l'ordre des basicités décroissantes :

$$\text{py (pKa 5,2)} > \text{pyd (2,1)} > \text{pym (1,1)} > \text{pyr (0,4)} \quad ([5])$$

le classement des réactivités est légèrement différent. Mise à part l'inaptitude de la pyrimidine à former des complexes tri- et tétrasubstitués, on aboutit en effet à :

$$\text{pyd} > \text{py} > \text{pym} > \text{pyr}.$$

La supériorité de la pyridazine est attribuée, notamment, au plus faible encombrement stérique des deux azotes voisins (1).

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1411, et références citées.
(2) Mlles F. Larèze et L. Sebagh, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 545.
(3) Mme L. Bokobza-Sebagh (sous presse).
(4) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 822.
(5) A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *Principes de la chimie des composés hétérocycliques*, Gauthier-Villars, Paris, 1968, p. 92.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris-Cedex* 05
et
Laboratoire de Chimie physique,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux sulfures d'uranium et d'éléments de la série de transition* 3 *d*. Note (*) de M. **Henri Noël**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les nouveaux sulfures : MUS_3 (M = V, Cr), CoU_2S_5 et MU_8S_{17} (M = Ti, V, Cr, Mn) ont été préparés par réaction à l'état solide. Leurs caractéristiques cristallographiques sont données. Les composés MUS_3 sont isotypes de $ScYS_3$; les phases MU_8S_{17} forment une série isostructurale du titane au nickel.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons annoncé l'existence, dans les systèmes US_2-MS (M = Fe, Co, Ni), de sulfures répondant aux formules : MUS_3, FeU_2S_5 et MU_8S_{17}. Nous avons étendu ce travail aux éléments M = Ti, V, Cr, Mn.

Les préparations ont été effectuées par réaction à l'état solide, selon des méthodes précédemment décrites ([1]).

1. Sulfures MUS_3 (M = V, Cr). — Les sulfures VUS_3 et $CrUS_3$, préparés à des températures comprises entre 900 et 1200°C, sont isotypes de $CoUS_3$ et $NiUS_3$. Des composés de même formulation n'ont pu être obtenus pour M = Ti et Mn.

L'examen comparatif des caractéristiques cristallographiques (diagramme de Debye-Scherrer, maille et groupe spatial) de ces sulfures MUS_3 (M = V, Cr, Co, Ni) montre qu'ils sont isotypes d'une série de sulfures mixtes de lanthanides et de scandium, de type $ScYS_3$, étudiés par N. Rodier ([2]), et des composés $YbLaS_3$ et $LuLaS_3$ obtenus par T. Vovan ([3]).

Tableau I

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d_{calc}	d_{exp}	Groupe spatial	Z
V.........	6,974 (2)	6,124 (2)	9,001 (4)	6,60	6,52	$P n a 2_1$; $P n a m$	4
Cr........	7,163 (3)	6,095 (2)	8,851 (3)	6,63	6,50	$P n a 2_1$; $P n a m$	4

Une étude structurale en cours sur un monocristal de $CrUS_3$ nous permet, dès à présent, de confirmer cette hypothèse et de préciser les environnements : l'élément de transition 3 *d* est en coordinence octaédrique d'atomes de soufre; l'uranium, en coordinence 8, est au centre d'un prisme à base triangulaire formé par six atomes de soufre, les deux autres liaisons étant perpendiculaires à deux des faces du prisme. Rappelons que $FeUS_3$ ne possède pas ce type structural.

2. Sulfure CoU_2S_5. — Tous les essais de préparation de phases de type MU_2S_5 pour M = Ti, V, Cr, Mn, ont été infructueux; seul le composé CoU_2S_5 a pu être obtenu. Au cours de sa préparation, la phase CoU_8S_{17} apparaît d'abord, et plusieurs traitements complets ([1]) sont indispensables pour parvenir à CoU_2S_5 pur. Ce composé, monoclinique, est isotype de FeU_2S_5. Ses caractéristiques sont les suivantes :

$$a = 14,685\ \text{Å}\,(5);\quad b = 6,259\ \text{Å}\,(4);\quad c = 7,020\ \text{Å}\,(4);\quad \beta = 96^{\circ}\,25'\,(5);$$

$$d_{calc} = 7,20;\quad d_{exp} = 7,14;\quad \text{groupe spatial : } C\,2/c;\ C\,c;\quad Z = 4.$$

3. SULFURES MU_8S_{17}. — Des composés de ce type ont pu être préparés entre 800 et 1200°C pour M = Ti, V, Cr, Mn. Ils existent donc [1] pour les éléments de transition 3 *d*, du titane au nickel. Leurs diagrammes de rayons X obtenus sur diffractomètre à compteur proportionnel, à l'aide du rayonnement K_α du cuivre, sont presque identiques. L'affinement des paramètres a été fait par une méthode des moindres carrés, en utilisant quatorze raies de diffraction d'indexation univoque, dont les positions ont été précisées en utilisant le silicium comme étalon interne.

Le tableau II rassemble les résultats, les nombres entre parenthèses représentent les écarts-types.

TABLEAU II

M	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β	d_{calc}	d_{exp}	Z
Ti...........	13,326 (10)	8,455 (4)	10,445 (6)	101°15′ (5)	7,18	7,14	2
V...........	13,365 (10)	8,412 (4)	10,442 (6)	101 16 (5)	7,21	7,18	2
Cr...........	13,290 (5)	8,423 (2)	10,427 (4)	101 35 (3)	7,26	7,20	2
Mn...........	13,403 (10)	8,401 (4)	10,531 (6)	101 38 (5)	7,16	7,07	2
Fe...........	13,373 (8)	8,405 (3)	10,480 (5)	101 31 (4)	7,21	7,15	2
Co...........	13,368 (8)	8,389 (3)	10,443 (5)	101 36 (3)	7,26	7,24	2
Ni...........	13,352 (11)	8,386 (5)	10,431 (7)	101 34 (6)	7,28	7,22	2

Groupe spatial : C 2; C *m*; C 2/*m*.

Les séléniures mixtes de l'uranium et des éléments de transition 3 *d* allant du titane au nickel, peuvent être obtenus suivant les mêmes méthodes, et sont, lorsqu'ils existent, isotypes des sulfures correspondants.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) H. NOËL, J. PADIOU et J. PRIGENT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 206.
(2) N. RODIER et P. LARUELLE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2127.
(3) T. VOVAN et P. KHODADAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3454.

Université de Rennes,
Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Chalcohalogénures de basse valence du molybdène.* Note (*)
de Mme **Christiane Perrin**, MM. **Marcel Sergent** et **Jacques Prigent**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nouvelles phases $Mo_6Br_{10}Y$ (Y = S, Se, Te) et $Mo_6I_{10}Y$ (Y = Se, Te) sont isotypes de Nb_6I_{11}, et présentent des clusters (Mo_6X_8) (X = Br, I). Dans les chalcogénures Mo_3Y_4 (Y = Se, Te), la substitution continue du sélénium ou du tellure par un halogène conduit aux phases de formule $Mo_6Y_{8-x}X_x$ (X = Br, I) ($0 < x < 3$).

Les halogénures ou chalcogénures d'éléments de transition (1), qui comportent des clusters (Mo_6X_8) (*fig.* 1), sont de trois types :

– d'une part, Nb_6I_{11} (2), où les clusters (Nb_6I_8) sont liés les uns aux autres par six atomes d'iode en pont; il se formule $(Nb_6I_8)\,I_{6/2}$;

– d'autre part, les halogénures MoX_2 (X = Cl, Br, I) (3), où les clusters (Mo_6X_8) sont reliés par quatre ponts halogène, deux autres halogènes étant terminaux; ils se formulent $(Mo_6X_8)\,X_{4/2}X_2$;

– enfin, les chalcogénures Mo_3Y_4 (Y = Se, Te) (4), où les clusters sont directement liés entre eux.

Nous décrirons ici la préparation de nouveaux thiohalogénures de molybdène appartenant au premier et au troisième de ces types.

Les réactions sont effectuées à partir des mélanges MoX_2+Mo+Y avec X = Br, I et Y = S, Se ou Te, en différentes proportions. Les mélanges sont comprimés, puis chauffés, entre 800 et 1150°C, pendant 24 h, en tube de silice scellé sous vide. Les produits sont examinés au diffractomètre X à compteur proportionnel.

1. Substitution du brome par un chalcogène dans $MoBr_2$. — La substitution du brome par le soufre, le sélénium ou le tellure conduit à des composés bruns, microcristallins, stables à l'air, de formule $Mo_6Br_{10}S$, $Mo_6Br_{10}Se$ ou $Mo_6Br_{10}Te$. Leurs diagrammes X sont analogues et s'indexent dans le même système.

L'étude sur monocristal montre que ces composés cristallisent dans le système orthorhombique (groupe de Laüe : *m m m*). Les extinctions systématiques relevées :

$$0kl\ :\ l=2n+1; \qquad h0l\ :\ l=2n+1; \qquad hk0\ :\ h+k=2n+1$$

sont compatibles avec le groupe spatial P *c c n*. Les paramètres affinés sur poudre, les mesures de densité, par poussée hydrostatique dans CCl_4, ainsi que le nombre de motifs par maille sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I

	a	*b*	*c*	d_{exp}	d_{th}	Z
$Mo_6Br_{10}S$	10,23 Å	14,35 Å	12,24 Å	5,17	5,20	4
$Mo_6Br_{10}Se$	10,28	14,35	12,29	5,26	5,33	4
$Mo_6Br_{10}Te$	10,44	14,35	12,35	5,30	5,39	4

Les résultats radiocristallographiques montrent l'isotypie de ces phases avec le composé Nb_6I_{11} (2). Nous formulons l'hypothèse que l'on passe de la structure Mo_6Br_{12} à la structure $Mo_6Br_{10}Y$ en remplaçant deux atomes de brome terminaux par un atome chalcogène situé en pont, ce qui provoque un basculement des clusters (Mo_6Br_8), comme le montre la figure 2; cet atome Y occuperait le site (4 *c*), et les atomes Br les sites (8 *e*) de la structure Nb_6I_{11}. Ces composés peuvent s'écrire : $(Mo_6Br_8)\ Br_{4/2}Y_{2/2}$. Seule l'étude structurale sur monocristal, du reste en cours, permettra de vérifier cette hypothèse.

Les spectres infrarouge enregistrés entre 200 et 4 000 cm^{-1} montrent l'existence, pour ces trois composés, d'une bande d'absorption intense située à 232 cm^{-1}, qui, selon Mattes (5), correspond à l'une des vibrations caractéristiques du cluster (Mo_6Br_8).

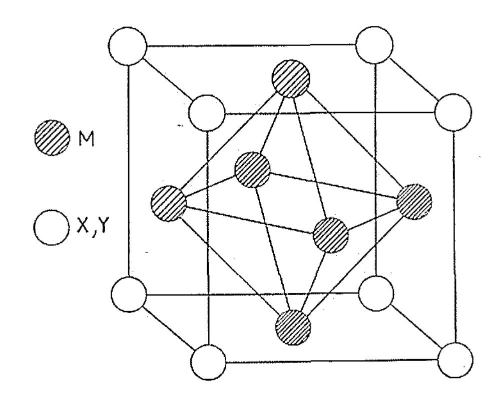


Fig. 1. — Clusters $(Mo_6\ (X, Y)_8)$.

2. Substitution de l'iode par un chalcogène dans MoI_2. — La substitution conduit aux composés $Mo_6I_{10}Se$, $Mo_6I_{10}Te$, isotypes des précédents. Les paramètres de ces deux composés, ainsi que les densités sont regroupés pans le tableau II.

Tableau II

	a	*b*	*c*	d_{exp}	d_{th}	Z
$Mo_6I_{10}Se$.............	10,86 Å	15,24 Å	13,18 Å	5,84	5,86	4
$Mo_6I_{10}Te$.............	11,00	15,24	13,20	5,85	5,92	4

3. Substitution du sélénium par un halogène dans Mo_3Se_4. — Le séléniure Mo_3Se_4 cristallise dans le système hexagonal-rhomboédrique :

$$a = 6{,}658\ \text{Å}, \qquad \alpha = 91^{\circ}35', \qquad Z = 2, \qquad \text{Groupe : } R\bar{3}\ \ (4).$$

Il est formé d'un cluster (Mo_6Se_8) par maille.

Le remplacement du sélénium par le brome ou l'iode conduit à des solutions solides de substitution, de formule $Mo_6Se_{8-x}X_x$ (X = Br, I) avec $0 < x < 3$, le terme limite de la solution solide se formulant $Mo_6Se_5Br_3$: son étude sur monocristal montre que la symétrie hexagonale-rhomboédrique de Mo_3Se_4 est conservée. Cette solution solide conserve un motif par maille dans toute son étendue. La figure 3 représente les courbes de variation des paramètres hexagonaux *a* et *c* de ces deux solutions solides.

4. SUBSTITUTION DU TELLURE PAR UN HALOGÈNE DANS Mo_3Te_4. — Le tellure Mo_3Te_4, isotype de Mo_3Se_4 (6), cristallise dans le système hexagonal-rhomboédrique, avec les paramètres :

$$a = 7{,}03\ \text{Å}, \qquad \alpha = 92^0\,12', \qquad Z = 2, \qquad \text{Groupe : } R\bar{3}.$$

La substitution du tellure dans Mo_6Te_8 par un halogène conduit à des solutions solides : $Mo_6Te_{8-x}X_x$, avec $0 < x < 3$ et X = Br, I. La figure 3 représente les variations des paramètres a et c de la maille hexagonale dans la substitution du tellure par l'iode.

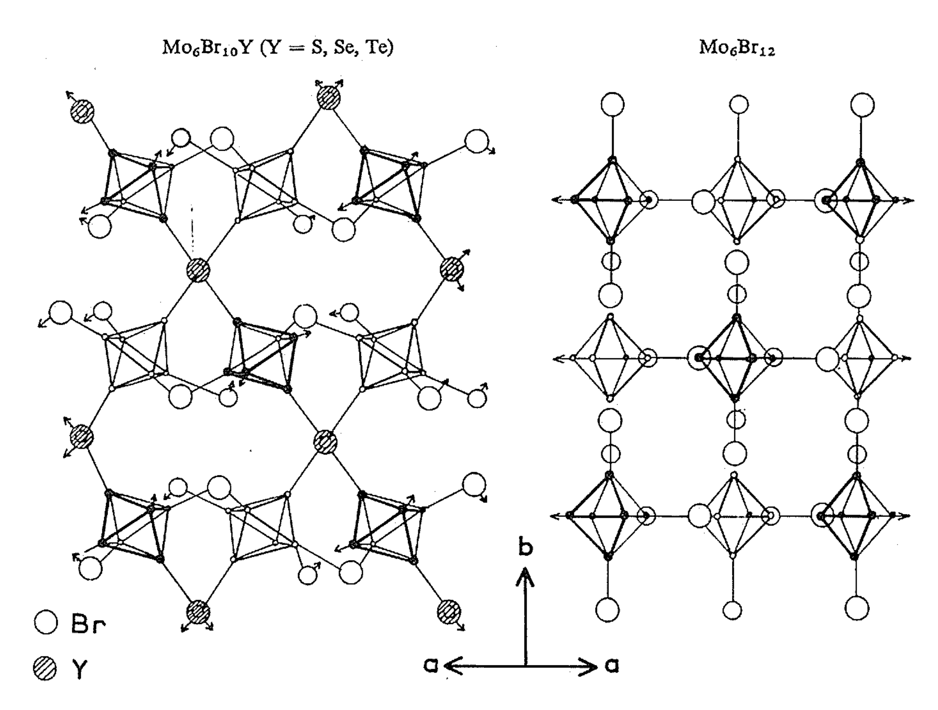


Fig. 2. — Hypothèse structurale : Passage de la structure de Mo_6Br_{12} à la structure de $Mo_6Br_{10}Y$

La substitution du tellure par le brome se fait sans variation notable de paramètres.

En conclusion, ce travail a permis de montrer :

— l'existence des composés originaux $Mo_6Br_{10}Y$ (Y = S, Se, Te) et $Mo_6I_{10}Y$ (Y = Se ou Te), isotypes de Nb_6I_{11}, et caractérisés par la présence de clusters (Mo_6X_8) réunis par des ponts halogènes et un pont chalcogène. Ces phases dérivent, comme MoX_2, du molybdène divalent;

— la substitution continue du sélénium ou du tellure dans le cluster (Mo_6Y_8) (Y = Se ou Te) par un halogène qui modifie profondément le degré d'oxydation du molybdène qui passe de 2,66 (Mo_6Y_8) à 2,16 ($Mo_6Y_5X_3$).

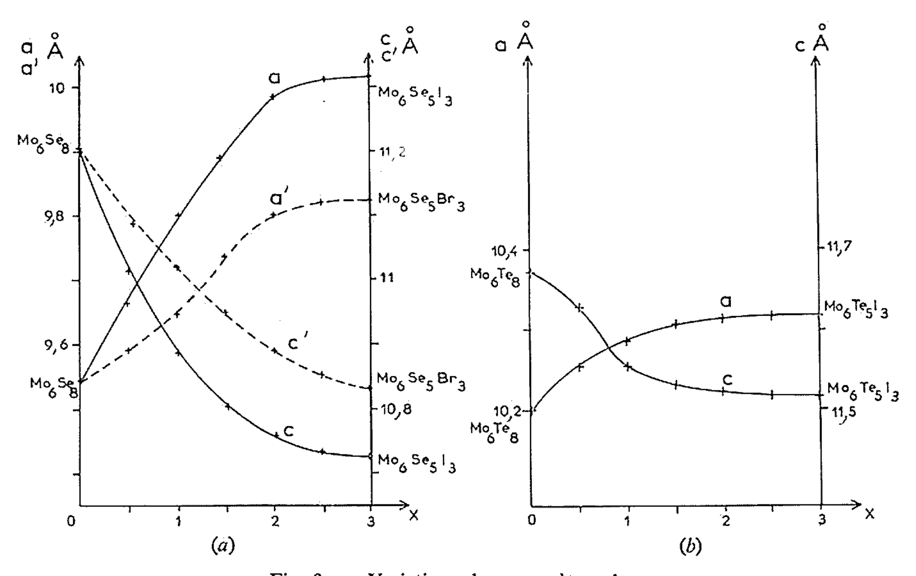


Fig. 3. — Variations des paramètres de :
(*a*) $Mo_6Se_{8-x}Br_x$ et $Mo_6Se_{8-x}I_x$; (*b*) $Mo_6Te_{8-x}I_x$.

Toutes ces phases constituent les premiers thio, séléno ou telluro halogénures de molybdène connus, présentant un cluster (Mo_6 (X, Y)$_8$) dans leur structure. L'ensemble de ce travail sera complété par une étude structurale et une étude des spectres infrarouges.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(¹) D. L. KEPERT, *The early transition metals*, Academic Press, London and New-York, 1972.
(²) A. SIMON, H. G. SCHNERING et H. SCHÄFER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 355, 1967, p. 295.
(³) H. SCHÄFER, H. G. SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, H. WHÖRLE et H. BAUMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 281.
(⁴) O. BARS, J. GUILLEVIC et D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.*, 6, 1973, p. 335.
(⁵) R. MATTES, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 357, 1968, p. 30.
(⁶) M. SPIESSER, *Thèse de Doctorat*, Nantes, 1971.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions nucléophiles sur des éthyléniques fluorés.* Note (*) de MM. **Jean-F. Normant**, **Raymond Sauvêtre** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés du type RO—CF=CFCl peuvent subir une attaque nucléophile dans des conditions douces. Seul l'atome de fluor en α de l'oxygène est substitué.

Nous avons décrit antérieurement la monosubstitution de fluoro-éthylènes **1** ($CF_2 = CXX'$ avec X, X' = F, Cl, Br) par des nucléophiles divers [1]. Les composés obtenus **2** peuvent subir à leur tour une deuxième attaque conduisant à des dérivés bisubstitués **3**.

$$\underset{1}{CF_2=CFCl} \xrightarrow{RO^-} \underset{2}{RO-CF=CFCl} \xrightarrow{Z^-} \underset{3}{(RO)(Z)C=C(F)(Cl)}$$

Dans le cas des éthers **2**, le sens de la polarisation de la double liaison est celui indiqué ci-dessous, le nucléophile attaquant le carbone C_1.

$$R\bar{O}-\underset{1}{C}F=\underset{2}{C}FCl \longleftrightarrow RO-\overset{+\delta}{\underset{1}{C}F}\text{----}\overset{-\delta}{\underset{2}{C}FCl}. \quad (Z^-)$$

En effet :

α. l'effet mésomère donneur de l'oxygène est supérieur à celui du chlore.

β. La stabilisation de la charge négative intermédiaire sur C_2 est favorisée par les orbitales *d* du chlore.

Bien que la réactivité des éthers **2** soit moins grande que celle des éthyléniques **1**, leur électrophilie est encore suffisante pour leur permettre de réagir efficacement avec des nucléophiles dans des conditions douces. Les manipulations sont effectuées dans le THF à des températures voisines de l'ambiante, l'éther **2** utilisé étant un mélange d'isomères dans le rapport *cis/trans* $\simeq$ 60/40.

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau.

Nous envisageons ces réactions comme des anti-additions, anti-éliminations [(2) à (8)]. La proportion des isomères E et Z obtenus nous amène à proposer que chacun des isomères de **2** conduit à un seul produit de stéréochimie déterminée, notre hypothèse étant que l'inversion du carbanion polyhalogéné est moins rapide que la libre rotation. Une telle stabilisation a déjà été prouvée dans le cas de NX_3 et CX_3^- [(9) à (12)].

Dans le cas où le nucléophile est un thiolate de sodium, on isole uniquement **4**, mélange E+Z inséparable par CPV mais la RMN du fluor permet de constater la présence de deux signaux fins dans le rapport 60/40 identique à celui des isomères

de départ; aucune méthode (moments dipolaires, additivité d'incréments en RMN du fluor) ne nous a permis d'attribuer d'une façon certaine ces proportions aux composés correspondants.

TABLEAU

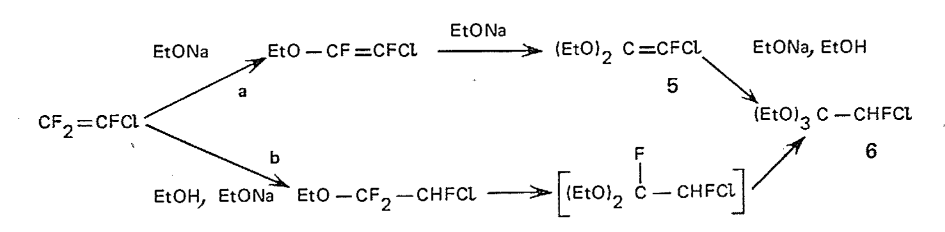
Action des nucléophiles sur les éthers RO—CF=CFCl

RO	Nucléophile	Produits	Rdt %	E (°C/mmHg)	Infrarouge ν (cm⁻¹)	RMN (*)
EtO	BuS^-Na^+	(EtO)(BuS)C=CFCl **4**	60	$89\text{-}90/_{15}$	1 630 (a)	s : +26,5 (40 %); s : +38,5 (60 %)
HeptO	$Et_4N^+F^-$	HeptO—CF_2—CHFCl (b, a)	55	$82\text{-}83/_{15}$	–	J_{HF_a} = 50 Hz; $J_{F_aF_b}$ = 12 Hz
EtO	EtO^-Na^+	$(EtO)_2C{=}CFCl$	30	$45/_{12}$	1 710 (a)	–
		$(EtO)_3C$—CHFCl	20	≃ $70/_{12}$	–	J_{HF} = 50 Hz
EtO	BuLi	(EtO)(Bu)C=CFCl	40	$56\text{-}57/_{15}$	1 685 (a)	s : +42,2 (40 %); s : +52,6 (60 %)
		EtO—C≡C—Bu	22	$50\text{-}53/_{15}$	2 270 (b)	–

(*) RMN du fluor. δ (10^{-6}). Référence : C_6H_5—CF_3.
(a) (C=C) moyen; (b) (C≡C) intense.

Quelques remarques s'imposent concernant ces résultats :

α. *Cas de* EtONa. — Selon la voie *a*, on accède ainsi à l'acétal de cétène chlorofluoré **5** non décrit. Celui-ci peut subir à son tour une attaque de l'éthylate de sodium présent, suivie d'une protonation au détriment du solvant, phénomène déjà observé [(1), (13), (14)], et conduire à l'ortho-ester **6**. Ce dernier a été isolé par Tarrant (15) en milieu protique (voie *b*). Nous avons montré que **5** conduit bien à **6** par addition d'alcool (60 %).



β. *Cas du butyl-lithium.* — L'éther acétylénique obtenu provient d'un échange chlore-lithium avec rétention [(16), (17)] (présence de BuCl observée) suivie d'une anti-élimination de fluorure. Ce processus serait très favorisé à partir de **2** *cis*. Ce fait sera justifié ultérieurement. D'autre part, l'éther alcoylé

(EtO)(Bu)C=CFCl

traité dans les mêmes conditions par le butyl-lithium n'engendre pas l'éther acétylénique, ce qui élimine à ce niveau un mécanisme d'échange chlore-lithium suivi d'α-élimination et de réarrangement. Enfin, le phényl-lithium, comme le butyl-lithium, substitue le fluor en α de l'oxygène et non en β comme il avait été signalé [18].

γ. *Cas du fluorure de tétraéthylammonium.* — Le fluorure utilisé ne pouvant être obtenu parfaitement anhydre, l'attaque de F^- sur le carbone C_1 conduit à un carbanion intermédiaire fixant rapidement un proton. Contrairement à ce qui est observé dans le cas d'un thioéther isologue de **2** [19], on n'observe pas de substitution ultérieure

$$\text{HeptO}-\text{CF}=\text{CFCl} \xrightarrow{\text{Et}_4\text{NF}} \text{Hept}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHFCl} \xrightarrow{\text{Et}_4\text{NF}} \text{HeptO}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2.$$

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) R. Sauvetre et J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3202.
(2) W. T. Miller, E. W. Fager et P. H. Griswold, *J. Amer. chem. Soc.*, 70, 1948, p. 431.
(3) E. F. Smith et D. Smith, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 427.
(4) J. D. Park, J. R. Lacher et J. R. Dick, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1116.
(5) G. Modena, *Accounts of chem. Res.*, 4, 1971, p. 73.
(6) H. F. Koch et A. J. Kielbania, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 729.
(7) D. J. Burton et H. C. Krutzsch, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2351.
(8) L. I. Zakharkin et V. N. Lebedev, *Zhur. Obshch. Khim.*, 42, 1972, p. 556.
(9) J. M. Lehn et B. Munsch, *Chem. Commun.*, 1970, p. 1062.
(10) W. B. Jennings et R. Spratt, *Chem. Commun.*, 1971, p. 54.
(11) S. K. Brauman et M. E. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1969 (B), p. 1091.
(12) M. K. Hargreaves et B. Mudarai, *Chem. Commun.*, 1969, p. 16.
(13) A. Ya. Yakibovich, I. N. Belyaeva, P. O. Gitel, V. V. Smolyanitskaya et L. V. Sankina, *Zh. Obshch. Khim.*, 37, 1967, p. 847.
(14) J. F. Normant, O. Reboul, R. Sauvetre et J. Villieras, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1954.
(15) P. Tarrant et H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1781.
(16) G. Kobrich, *Angew. chem. internat. Edit.*, 11, 1972, p. 473.
(17) G. Kobrich, *Angew. chem. internat. Edit.*, 6, 1967, p. 41.
(18) R. Meier et F. Bohler, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2350.
(19) *Comptes rendus*, 277, série C, 1973 (à paraître).

Équipe de recherche associée au C. N. R. S.
J. F. N. et R. S. :
Laboratoire de Chimie des Organoéléments;
J. V. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets de solvants. Hydrolyse acide de diesters.* Note (*)
de MM. **Jacques Guenzet**, **Alain Rousset** et **Alain Toumi**, présentée par M. Henri Normant.

Les effets de solvants ont été mis en évidence à l'aide de solvants mixtes H_2O-acétone et H_2O-DMSO, en ce qui concerne l'hydrolyse acide de diesters (malonate et oxalate de diéthyle). Les deux constantes expérimentales de vitesse d'hydrolyse k_{1exp} et k_{2exp} correspondant à chacune des fonctions ester, ont été déterminées par la méthode de Swain. Il s'avère que deux facteurs sont prépondérants : l'acidité H_0 et la constante diélectrique D, du milieu.

L'hydrolyse acide des diesters a fait l'objet de travaux (1). Les diesters utilisés (malonate et oxalate de diéthyle) s'hydrolysent selon un mécanisme du type A_{AC2} (2). Les constantes expérimentales de vitesse $k_{1\,exp}$ et $k_{2\,exp}$, correspondant à l'hydrolyse de chacune des fonctions ester peuvent s'écrire :

(1) $$k_{1\,exp} = K . C_{H^+} \frac{f_{H^+} f_{diester}}{f_{\neq}} a_{H_2O},$$

et

(2) $$k_{2\,exp} = K . C_{H^+} \frac{f_{H^+} f_{monoester}}{f_{\neq}} a_{H_2O},$$

où K, constante; f_{H^+}, coefficient d'activité du proton; $f_{diester}$, coefficient d'activité du diester; $f_{\neq}$, coefficient d'activité du complexe activé; a_{H_2O}, activité de l'eau et C_{H^+}, concentration en ions H^+.

$k_{1\,exp}$ et $k_{2\,exp}$ ont été déterminées par la méthode de Swain (3) dans le cas de deux réactions consécutives du premier ordre.

D'après des considérations statistiques, Ingold (2) a déduit que, pour des diesters carboxyliques symétriques, $k_{1\,exp}/k_{2\,exp} = 2$. Comme le montrent les tableaux I, II et III, cette relation n'est pas toujours satisfaite; des écarts notables sont parfois enregistrés ($k_{1\,exp}/k_{2\,exp}$ allant jusqu'à 10).

TABLEAU I

Influence du dioxanne sur k'_{exp} *à* $t = 45°C$; [malonate] = 0,1 mol.l^{-1}

a : [HCl] = 0,05 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,95	0,88	0,83	0,67	0,55	0,46	0,39
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	1,21	1,04	0,80	0,63	0,47	0,55	0,81	0,95
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	0,40	0,62	0,30	0,30	0,22	0,32	0,33	0,46

b : [HCl] = 0,1 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,95	0,88	0,83	0,67	0,55	0,46	0,39	0,35
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	2,08	2,01	1,65	1,0	1,15	1,0	1,25	1,51	1,91
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	0,89	0,86	0,60	1,0	0,40	0,40	0,68	0,71	1,03

c : [HCl] = 0,3 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,95	0,88	0,83	0,67	0,55	0,53	0,45
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	5,38	6,10	4,32	2,83	2,20	1,85	3,44	2,62
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	3,72	1,52	0,64	0,42	0,94	0,88	2,05	1,33

TABLEAU II

Influence du dioxanne sur k'_{exp} *à* $t = 45°C$; [oxalate] = 0,05 mol.l^{-1}

a : [HCl] = 0,05 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,95	0,88	0,83	0,67	0,55	0,46	0,39
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	5,0	3,70	2,60	2,04	1,32	1,24	1,23	1,41
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	2,0	1,08	1,04	1,02	0,50	0,45	0,61	0,35

b : [HCl] = 0,1 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,95	0,88	0,83	0,67	0,55	0,46	0,39
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	6,0	2,60	1,60	1,20	1,10	1,60	1,80	3,30
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	2,40	0,70	0,76	0,60	0,52	0,66	0,83	1,64

c : [HCl] = 0,3 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,95	0,88	0,83	0,67	0,55	0,46
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	6,40	4,20	3,30	2,75	1,90	3,75	3,95
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	3,0	1,85	1,40	1,10	1,20	1,70	1,20

TABLEAU III

Influence du DMSO sur k'_{exp} *à* $t = 45°C$; [oxalate] = 0,1 mol.l^{-1}

a : [HCl] = 0,05 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,94	0,86	0,80	0,63	0,50	0,41	0,30
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	6,0	3,50	2,15	1,60	1,10	1,20	1,40	1,70
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	2,0	1,20	2,30	3,25	1,20	0,40	0,50	0,60

b : [HCl] = 0,10 m l.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,94	0,86	0,73	0,63	0,50	0,41	0,35
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	7,30	4,45	3,80	4,20	3,20	2,60	2,60	2,20
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	2,20	3,90	2,90	1,70	1,10	0,80	0,85	0,85

c : [HCl] = 0,30 mol.l^{-1}

N_{H_2O}	1,0	0,94	0,86	0,73	0,63	0,50	0,41
$10^5.k'_{1\,exp}$ (s^{-1})	9,25	9,10	8,20	6,60	5,80	4,60	5,10
$10^5.k'_{2\,exp}$ (s^{-1})	3,70	8,10	6,40	4,60	4,0	3,70	4,40

L'étude cinétique des effets de solvants nous a amenés à considérer le solvant eau-dioxanne, à $t = 45°C$ et à diverses concentrations en HCl. Les valeurs de $k_{1\,exp}$ et $k_{2\,exp}$ ont été ramenées à la fraction unité en eau ($N_{H_2O} = 1$) : $k'_{1\,exp} = k_{1\,exp}/N_{H_2O}$ et $k'_{2\,exp} = k_{2\,exp}/N_{H_2O}$. Les tableaux I et II consignent les résultats obtenus.

Les résultats relatifs au solvant eau-DMSO figurent dans le tableau III.

Comme le montrent les tableaux I, II et III, k'_{exp} passe par un minimum pour $0,50 < N_{H_2O} < 0,75$. Ce phénomène a été signalé par d'autres auteurs pour l'hydrolyse acide de monoesters dans les mélanges eau-acétone ([4]) et eau-DMSO ([1]).

La fonction d'acidité de Hammett H_0 du mélange eau-dioxanne pour

$$[HCl] = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$$

a été déterminée à diverses fractions molaires en eau ([5]). La représentation $H_0 = f(N_{H_2O})$ passe par un minimum pour une valeur de $N_{H_2O} = 0{,}60$ ce qui explique qualitativement les variations de $k'_{1\,\text{exp}}$ et $k'_{2\,\text{exp}}$ observées ([6]).

La connaissance du coefficient d'activité de l'eau, f_{H_2O} ([7]) nous a permis de mettre en évidence une corrélation entre k_{ex}/a_{H_2O} et H_0 :

$$\log \frac{k_{ex}}{a_{H_2O}} = \alpha H_0 + \beta,$$

avec

$$\alpha_{\text{malonate}} = -0{,}31 \qquad \text{et} \qquad \alpha_{\text{oxalate}} = -0{,}48.$$

Il est à noter que la pente α de ces droites est liée à la nature du transporteur de protons ([8]) :

$$\text{transporteur, } H^+ + B \rightleftarrows \text{transporteur} + BH^+,$$

α, devrait avoir pour valeur −1, comme on peut le voir à partir des relations (1) et (2). Il y a donc un très grand écart entre les valeurs observées et la valeur théorique de α. Il s'ensuit que H_0 n'est pas le seul facteur qui intervienne. La constante diélectrique D du milieu permet d'expliquer cette divergence, puisqu'il s'agit d'une réaction ion-dipôle pour laquelle D varie de manière continue avec la fraction molaire en eau.

Nous recherchons actuellement une relation qui tienne compte à la fois de la constante diélectrique du milieu et de la fonction d'acidité de Hammett H_0.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

([1]) P. S. Radhakrishnamurti et P. C. Patro, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5503; *J. Indian Chem. Soc.*, 46, 1969, p. 903. — D. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2039; 30, 1965, p. 3516; 31, 1966, p. 4037.

([2]) J. N. E. Day et C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 686; C. K. Ingold, *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953, chap. XIV; K. Yates et R. A. Clelland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2686.

([3]) C. G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1969; A. A. Frost et R. C. Pearson, *Kinetics and Mechanisms*, John Wiley and Sons, New-York, 1961, p. 170.

([4]) H. Sadek, F. Y. Khalif et M. T. Hanna, *Z. Phys. Chem.*, 73, 1970, p. 77.

([5]) F. Coussemant, M. Hellin et B. Tork, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acido-basique*, 1969, Gordon et Breach, Sciences Publischers Inc., New-York, 10011; L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2182.

([6]) F. Texier, J. Guenzet et B. Merah, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 773.

([7]) C. Caborn, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3148.

([8]) J. P. H. Boyer, R. J. P. Corriu et R. J. M. Perz, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4335.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran es Senia,
République Algérienne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des interactions « adsorbé-adsorbant » dans les gels de silice : influence du taux d'hydratation et du diamètre moyen des alvéoles sur la polarisation hertzienne.* Note (*) de MM. **Léon Gengembre**, **Jacques Fontaine** et **Bernard Vandorpe**, transmise par M. Georges Champetier.

Sur différents supports (actigel et « sphérosils ») les auteurs étudient l'évolution de la polarisation diélectrique (domaines moyennes et hautes fréquences II et III situés dans la bande de fréquences 1 Hz-20 GHz) en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées par centre silanol superficiel. Ils montrent l'influence prépondérante du diamètre moyen des alvéoles (domaine III) et mettent en évidence un changement de phase observé avec l'échantillon le plus hydraté (domaine II).

A partir du signal d'absorption diélectrique, nous étudions l'influence, sur la structure des gels de silice, du nombre d'hydroxyles superficiels et du nombre de molécules d'eau adsorbées par centre silanol. Dans ce but, nous utilisons trois supports — actigel, sphérosils XOA 400 et XOA 200 — possédant tous la même densité superficielle d'hydroxyles et des alvéoles de diamètres moyens différents. Les paramètres de l'étude sont essentiellement R (le nombre de molécules d'eau adsorbées par hydroxyle superficiel) et S (la teneur en eau, égale au nombre de milligrammes d'eau adsorbée par gramme de gel préalablement traité à 400°C pendant 8 h). Les principales caractéristiques des échantillons utilisés sont reportées dans le tableau (lignes 1 à 6).

Sur la figure 1 sont rassemblés les spectres $\varepsilon'' = \psi(f)$ à 25°C des échantillons A_1, A_2 et A_3, sur la figure 2 ceux des échantillons F_1, F_2, G_1 et G_2. Nous retrouvons sur ces

TABLEAU

Caractéristiques physiques (lignes 1 à 6) et diélectriques (lignes 7 et 8)

Paramètres	Supports: Actigel			Sphérosil XOA 400		Sphérosil XOA 200	
1. Diamètres des alvéoles (Å).	20			80		150	
2. Nombre de OH/100 Å²...	~ 2,7			~ 2,7		~ 2,7	
3. Nombre de OH (méquiv.g⁻¹)..........	~ 3,6			~ 1,8		~ 0,9	
4. Échantillons..............	A_1	A_2	A_3	F_1	F_2	G_1	G_2
5. S........................	58	171	290	27	56	20	55,5
6. R........................	0,94	2,8	4,8	0,9	1,8	1,4	3,8
7. Domaine II ε''_M........	2	2	2,7	–	3,75	3,85	3,7
7. Domaine II f_c.........	3 kHz	150 kHz	2 MHz	<1Hz	6 kHz	250 kHz	350 kHz
7. Domaine II ΔE (eV)...	0,56	0,44	0,37-0,84 (*)	–	0,41	–	0,35
8. Domaine III ε''_M........	0,4	–	–	0,15	0,25	0,06	0,16
8. Domaine III f_c........	4 GHz	>10 GHz	>10 GHz	4-5 GHz	4 GHz	5 GHz	5 GHz
8. Domaine III ΔE (eV)...	0,38	0,36	0,82 (*)	0,33	0,31	0,31	0,31

(*) A T < — 25°C.

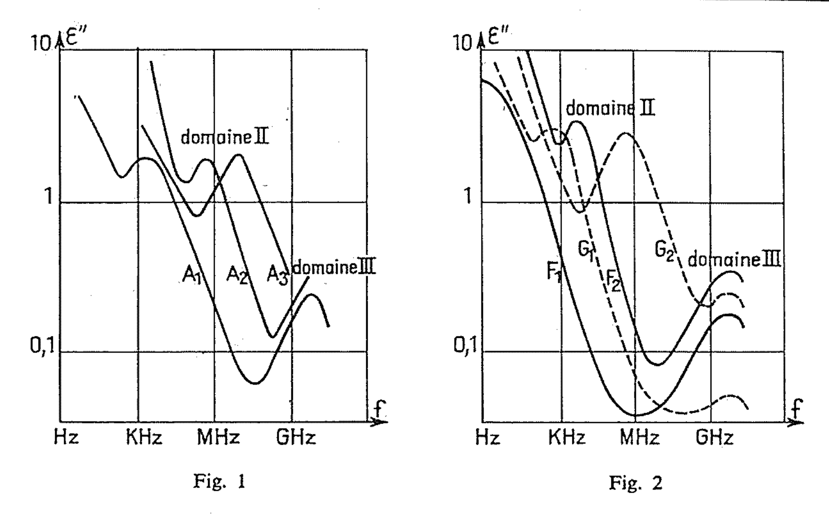


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres $\varepsilon'' = \psi(f)$ à 25°C des échantillons A_1, A_2 et A_3.

Fig. 2. — Spectres $\varepsilon'' = \psi(f)$ à 25°C des échantillons F_1, F_2, G_1 et G_2.

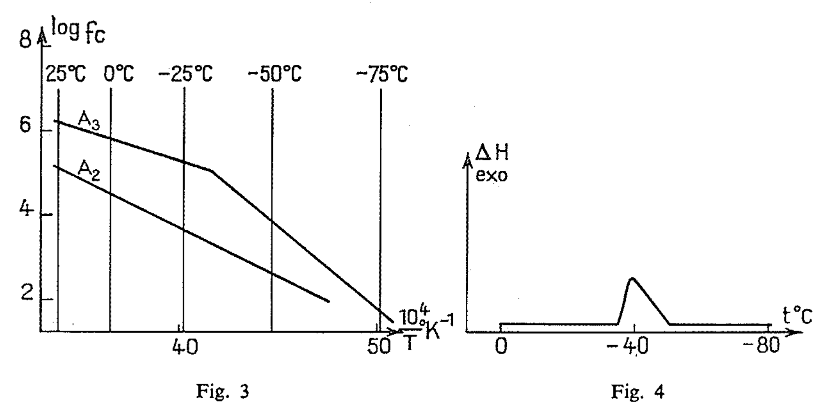


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Diagramme $\log f_c = \varphi(1/T)$ du domaine II, échantillons A_2 et A_3.

Fig. 4. — Courbe A. E. D., température décroissante, de l'échantillon A_3.

spectres les domaines de polarisation II et III caractéristiques des corps poreux [(1), (2)]. Le premier est attribué à un phénomène Maxwell-Wagner au niveau des alvéoles, le second à un mécanisme de durée de vie des liaisons au niveau de la phase adsorbée.

Le tableau (lignes 7 et 8) résume les principaux résultats de l'étude diélectrique effectuée à 25°C.

Avec l'actigel, le diagramme $\log f_c = \varphi(1/T)$ relatif au domaine II (*fig.* 3), montre, pour l'échantillon A_3, une rupture de pente à la température de −35°C; il indique une importante variation d'énergie d'activation qui passe de 0,37 à 0,84 eV. Précisons qu'aux basses températures, l'énergie d'activation du domaine III est aussi anormalement élevée : 0,82 eV.

Par ailleurs, en fonction de R, nous constatons le glissement vers les hautes fréquences des domaines de polarisation II (de 3 kHz à 2 MHz) et III (de 4 GHz à une valeur supérieure à 10 GHz). Les fortes valeurs de ε' mesurées à 10 GHz pour les échantillons A_2 et A_3 (4,1 et 5 respectivement) confirment que le domaine III est situé aux fréquences supérieures à 10 GHz.

Avec les sphérosils, nous observons en fonction de R des variations des paramètres du domaine II analogues à celles obtenues avec les actigels (ε''_M constant, f_c croissant). Par contre la fréquence critique au domaine III reste pratiquement invariable (4 à 5 GHz).

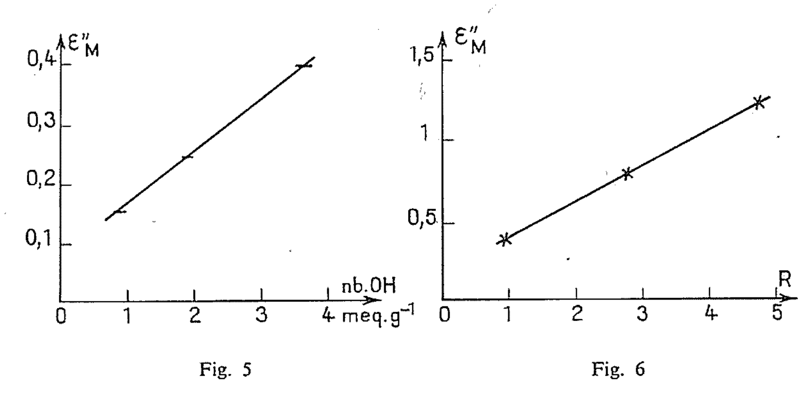


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 5. — Variation de l'amplitude du domaine III avec le nombre de silanols superficiels à taux d'hydratation constant.

Fig. 6. — Variation de l'amplitude du domaine III avec le rapport R (— 50°C) à nombre de silanols équivalent.

L'analyse de ces résultats permet d'apporter des informations nouvelles sur les interactions « adsorbé-adsorbant ». Ainsi pour tous les échantillons, l'augmentation de la fréquence critique du domaine II en fonction de R montre que dans le champ électrique, la mobilité des charges dues aux défauts de réseau augmente avec le taux d'hydratation. Lorsque R croît, des liaisons entre les molécules adsorbées s'établissent et favorisent le déplacement des charges électriques.

Pour l'échantillon A_3, le plus hydraté, l'accroissement brutal de l'énergie d'activation du domaine II à la température de -35°C (*fig.* 3) et l'énergie d'activation anormalement élevée du domaine III en basse température indiquent une modification profonde dans le mécanisme responsable de l'absorption diélectrique. L'hypothèse d'un changement de phase intéressant une partie de l'eau adsorbée ([3]) est à retenir. Elle est confirmée en analyse enthalpique différentielle (température décroissante) par un phénomène exothermique qui se localise dans la même zone de température (*fig.* 4).

La polarisation responsable du domaine III dépend de deux paramètres :

— le nombre d'hydroxyles superficiels, courbe $\varepsilon''_M = f(\text{nb OH})$ (*fig.* 5) à taux d'adsorption constant;

— le nombre R de molécules d'eau adsorbées par site, courbe $\varepsilon''_M = f(R)$ à nombre de sites OH égal (*fig.* 6).

La polarisation est donc directement liée aux « édifices labiles » formés d'hydroxyles ayant fixé une ou plusieurs molécules d'eau (4).

Le glissement de la fréquence critique du domaine III vers les hautes fréquences (de 4 GHz à une valeur supérieure à 10 GHz) observé avec les échantillons A_1, A_2 et A_3, traduit des interactions de plus en plus fortes entre les molécules adsorbées. En effet, avec l'actigel dont le diamètre moyen des alvéoles est petit (20 Å), il peut exister des interactions entre les groupes de molécules d'eau associées aux hydroxyles. A la limite (au voisinage de la saturation en eau) nous devrions retrouver la relaxation de l'eau pure. Par contre avec les sphérosils, pour des valeurs de R équivalentes, ces interactions ne sont guère possibles vu les dimensions importantes des alvéoles (80 et 150 Å); dans ce cas, la fréquence critique demeure invariable (4 à 5 GHz).

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) WACRENIER, FONTAINE, CHAPOTON et LEBRUN, *Rev. gén. Élect.*, 76, n° 4, 1967, p. 719

(2) FONTAINE, VANDORPE et LEBRUN, *Proc. XV Coll. Ampère*, Grenoble, 1968, p. 53, North Holland Publish. Co, Amsterdam, 1969.

(3) CHUZO KATO et YUKATA TSUNOSHIMA, *Kogio Kagaku Zasshi*, 69 (9), 1969, p. 1690.

(4) FONTAINE, *Thèse Doctorat d'État*, Lille, 1971.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Spectrométrie des Solides
et Laboratoire de Chimie minérale III,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Description d'une expérience montrant que les effets d'électrode dans les solutions aqueuses d'électrolytes ont leur origine dans un changement de phase.* Note (*) de Mme **Jocelyne Garbarz-Olivier** et M. **Christian Guilpin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'origine des effets d'électrodes (e. e.) a pu être expliquée par des considérations purement thermodynamiques ([1]) sans recours aux divers processus spécifiques de l'électrolyse. On décrit ici une expérience justifiant complètement ce point de vue : elle montre qu'il est possible d'obtenir dans une cellule d'électrolyse des phénomènes semblables aux e. e., mais non localisés aux électrodes.

Les effets d'électrode dans les solutions aqueuses d'électrolyte ont leur origine dans des processus thermodynamiques ([2]) et apparaissent dès que la solution au voisinage immédiat de l'électrode atteint la température d'ébullition du liquide ([1]).

Ce résultat montre que l'apparition des e. e. n'est pas la conséquence de processus spécifiques de l'électrolyse et nous avons pu effectivement le vérifier en faisant apparaître un effet analogue aux e. e. ailleurs que sur une électrode.

1. Dispositif expérimental. — Avec les montages expérimentaux précédemment utilisés [([1]), ([3]), ([4]), ([5])], c'est sur l'électrode de travail (anode ou cathode selon l'effet désiré) que les lignes de courant sont les plus resserées. Il s'agit donc de réaliser une cellule de géométrie telle que les lignes de courant soient très resserées ailleurs que sur les électrodes et suffisamment loin de celles-ci. Pour cela, nous avons adopté un dispositif expérimental très simple constitué de deux béchers de 600 ml reliés par un tube en U de 4 mm de diamètre (*fig.* 1).

Dans chacun des béchers, plonge une électrode constituée d'un fil de platine de 63 cm de longueur et de 0,5 mm de diamètre (le fil est enroulé en spirale). La surface d'une électrode (10^3 mm^2) est grande devant la surface de la section droite du tube (12,5 mm^2). Pour l'étude du courant, on insère dans le circuit d'alimentation de la cellule, une résistance étalon de 0,1 Ω dont les bornes sont reliées à l'amplificateur différentiel d'un oscilloscope à mémoire « Tektronix » 5103 N–D 13.

La cellule est remplie d'une solution d'électrolyte et on applique à ses bornes une tension V. Si V est constant, nous enregistrons sur l'écran de l'oscilloscope une courbe courant-temps; si V croît proportionnellement au temps t, soit $V = V_0 t$ (où $V_0 = 9{,}8$ V/s dans notre dispositif), nous enregistrons sur l'écran une courbe courant-tension.

2. Phénomènes électriques et thermodynamiques. — La figure 2 représente une courbe courant-temps obtenue avec une solution NaOH 1 N initialement à la température $T_i = 22$°C, la cellule étant alimentée sous une tension continue de 450 V.

Alors que l'échauffement par effet Joule de la solution contenue dans les béchers est négligeable, le resserrement des lignes de courant dans le tube en U provoque une rapide élévation de la température et au bout de quelques dixièmes de seconde, la solution se vaporise (point B). Une bulle de vapeur obstrue alors momentanément le tube en U et le courant tombe à une valeur très faible (point C).

Sur la figure 2, on voit qu'il faut 1,2 s pour que la température de la solution contenue dans le tube en U atteigne une valeur voisine de $T_e = 100$°C. Il est possible

de retrouver cet ordre de grandeur par le calcul en utilisant l'hypothèse d'adiabatisme. Dans ce cas, l'énergie dissipée par effet Joule pendant le temps dt dans un volume élémentaire sert uniquement à augmenter de $d\mathrm{T}$ la température de ce volume, et le phénomène est régi par l'équation générale

(1) $$\mathrm{S}^{-2}\rho(\mathrm{T})\,\mathrm{I}^2(t)\,dt = mc\,d\mathrm{T},$$

où $\rho(\mathrm{T})$ désigne la résistivité du milieu en fonction de la température, où $\mathrm{I}(t)$ est le courant traversant la cellule en fonction du temps t, où S est la section droite du tube,

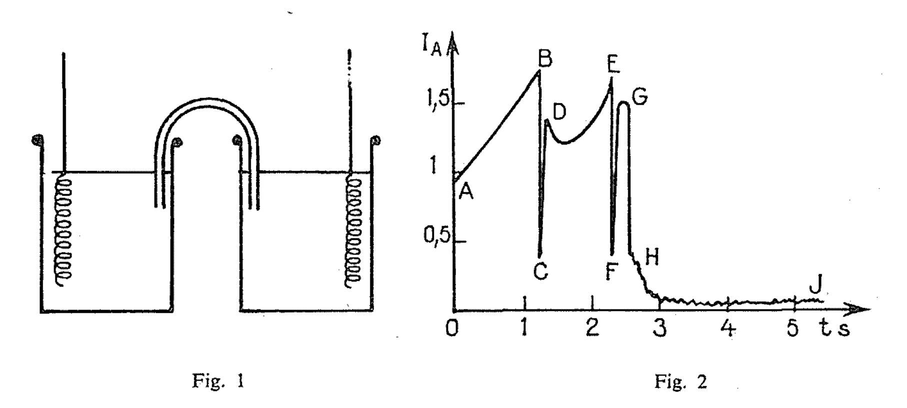


Fig. 1 Fig. 2

et où m et c désignent respectivement la masse volumique et la chaleur massique du milieu.

L'intégration de l'équation (1) donne

(2) $$\int_0^t \mathrm{I}^2(t)\,dt = mc\,\mathrm{S}^2\int_{\mathrm{T}_i}^{\mathrm{T}_e}\frac{d\mathrm{T}}{\rho(\mathrm{T})}.$$

Dans le cas précis de l'expérience de la figure 2, nous avons

$$\rho(\mathrm{T}) = 10{,}2.10^{-2}\exp(-1{,}03.10^{-2}\,\mathrm{T}) \qquad \text{et} \qquad \mathrm{I}(t) = 0{,}7\,t + 0{,}9$$

qui représentent bien les valeurs de ρ et de I dans les intervalles de température et de temps considérés. Ces valeurs reportées dans (2) permettent d'obtenir finalement l'équation du troisième degré :

(3) $$t^3 + 3{,}87\,t^2 + 4{,}96\,t - 6 = 0.$$

La racine positive de cette équation est voisine de 0,75 s.

Cette valeur calculée est inférieure à la valeur mesurée parce que, en réalité, les échanges thermiques sont relativement importants.

La courbe représentée sur la figure 2 appelle encore quelques remarques :

a. La partie AB montre la croissance du courant en fonction du temps; ce phénomène est dû à l'élévation de température dans le tube en U, où se trouve localisée pratiquement toute la résistance de la cellule.

b. La formation d'une bulle de vapeur se fait dans un intervalle de temps très court (les parties BC, EF et GH sont pratiquement verticales). En effet, dès que la température

atteint 100°C, une bulle de vapeur (ou plusieurs) s'amorce sur un centre actif (ou plusieurs) et elle modifie la géométrie locale des lignes de courant. La résistance du tube en U augmente, ce qui a pour conséquence de dissiper au voisinage de la bulle pratiquement toute l'énergie fournie à la cellule par l'alimentation.

c. La bulle se détruit et se reforme jusqu'à ce que le système ait atteint l'équilibre thermique. Quand la bulle est stable, un faible courant continue à traverser la cellule (partie HJ).

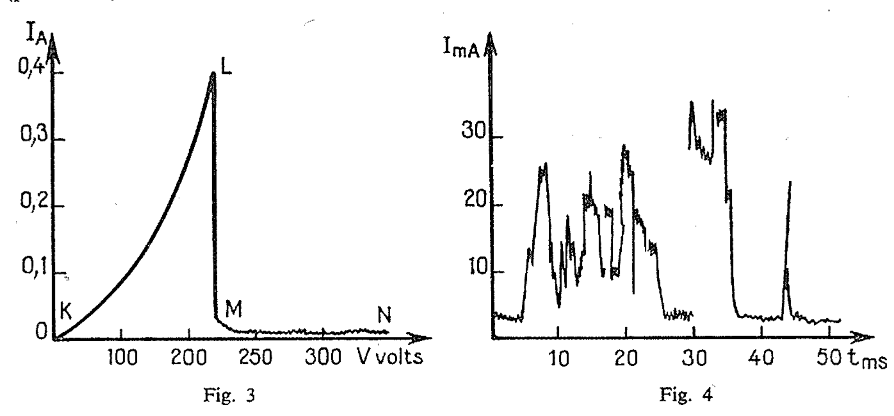


Fig. 3　　　　Fig. 4

La figure 3 représente la caractéristique courant-tension obtenue pour une solution NaOH 1 N initialement à la température $T_i = 22°C$. Cette courbe s'interprète de la même façon que la courbe courant-temps : la partie KL indique une croissance du courant qui n'est pas une fonction linéaire de la tension (coefficient de température négatif des solutions); il y a formation quasi-instantanée de la bulle obstruant le tube en U (partie LM); et enfin un courant faible continue à traverser la cellule avec des fluctuations (partie MN).

Il faut ajouter qu'il existe une grande analogie entre les courbes courant-temps et courant-tension et celles que nous avons obtenues suivant le même procédé lors de l'étude des e. e. [(1), (4), (5)].

3. Phénomènes lumineux. — Avec certaines solutions qui ont été utilisées, nous avons pu observer un phénomène lumineux. C'est essentiellement avec NaCl, quelle que soit sa concentration, qu'il est le plus intense.

On voit se former un anneau lumineux jaune sur la paroi du tube en U; cet anneau se déplace dans la bulle et son intensité lumineuse varie avec la géométrie fluctuante de la bulle. Lors de cette décharge, l'allure du courant enregistrée à l'oscilloscope est tout à fait semblable à celle enregistrée lors des e. e. (*fig.* 4) [(4), (5)].

4. Conclusion. — Cette expérience confirme bien l'interprétation selon laquelle les e. e. ont pour origine la formation d'une gaine de vapeur isolant plus ou moins l'électrode de la solution. Même si des processus électrochimiques peuvent accompagner les phénomènes thermodynamiques (par exemple, dégagement gazeux) ils ne sont pas pour autant la cause des e. e.

Il en résulte que l'on peut obtenir des e. e. dans des conditions très variées avec des électrolytes et des électrodes de nature quelconque pourvu que la géométrie soit appro-

priée. Par exemple, nous avons réalisé à la température ambiante sur une électrode de mercure des e. e. dont les caractéristiques électriques et lumineuses sont les caractéristiques habituelles des e. e. obtenus sur un fil métallique ou une tige de carbone.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) J. Olivier-Garbarz et Ch. Guilpin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1359.
(2) J. M. Fitremann, Communication privée.
(3) P. Mergault, J.-Cl. Valognes et Ch. Guilpin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 26.
(4) J. Olivier-Garbarz et Ch. Guilpin, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 77.
(5) J. Olivier-Garbarz et Ch. Guilpin, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 195.

Laboratoire de Physique des Liquides ioniques,
Tour 15,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du mouvement brownien par la mesure de l'effet Hall dans les solutions électrolytiques très diluées.* Note (*) de M. **Gilbert Rovetto** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Ivan Peychès.

Le but de ce travail est de vérifier, par la mesure de l'effet Hall, si les caractéristiques (gaussienne et markovienne) du mouvement brownien représenté par l'équation de Langevin correspondent ou non à la réalité des phénomènes physiques.

Nous étudierons dans tout ce qui suit le cas des solutions électrolytiques très diluées ($c < 10^{-4}$ N) ce qui nous conduira à négliger les interactions ioniques.

La théorie de la réponse linéaire (ou de Kubo) ([1]), au temps t, d'une observable de transport (conductibilité électrique, ou de Hall) $B(\Gamma, t)$ en un point de phase $\Gamma(r_1, r_2, \ldots, r_N, p_1, p_2, \ldots, p_N)$ d'un système de N particules, soumis à partir d'un temps t_0 où il est en équilibre, à l'action d'une force extérieure, a pour point de départ l'équation de Liouville. L'opérateur de Liouville est dans ce cas la somme de deux opérateurs caractérisant, l'un L_0 le système à l'équilibre, fonction à ce titre de l'hamiltonien à l'équilibre et par là même de l'énergie d'interaction intermoléculaire, l'autre opérateur L' contenant la perturbation introduite sous l'action de la force extérieure. Pour exprimer L' en fonction des données connues caractérisant le système à l'équilibre et obtenir la réponse, à une perturbation extérieure linéaire, de l'observable B définie en chaque point de l'espace par l'équation d'Heisenberg $dB/dt = -LB \; (L = L_0 + L')$, on utilise l'hypothèse de Gibbs ainsi que le théorème de la perturbation de Feynman,

La réponse contient, outre la valeur moyenne $\langle B\, t_0 \rangle$ de l'observable à l'équilibre avant l'introduction de la force, la fonction de corrélation $\Psi(t)$ définie par la relation

$$\Psi(t) = \frac{\langle B(\Gamma, t)\, B(\Gamma, t_0) \rangle}{\langle B(\Gamma, t_0) B(\Gamma, t_0) \rangle}.$$

Le calcul effectué dans le cas où l'observable de transport est la conductibilité électrique σ_E conduit pour cette dernière, à l'expression suivante :

(1)
$$\sigma_E = \frac{ne^2}{m} \int_0^\infty \Psi(t)\, dt,$$

avec

(1 *bis*)
$$\Psi(t) = \frac{\langle p(t)\; p(t_0) \rangle}{\langle p(t_0)\, p(t_0) \rangle},$$

n étant le nombre de porteurs de masse m, de charge e et de moment p dans l'unité de volume.

Le cas où le système n'est soumis à aucune force extérieure a permis le calcul de l'observable de transport : coefficient de self-diffusion pour une particule i, soit

(2)
$$D_i = \frac{kT}{m} \int_0^\infty \Psi(t)\, dt,$$

avec

(2 *bis*)
$$\Psi(t) = \frac{\langle v(t)\; v(t_0) \rangle}{\langle v(t_0)\, v(t_0) \rangle},$$

v étant la vitesse de la particule.

La fonction de corrélation qui caractérise les fluctuations du système par rapport à l'équilibre est donc fonction du potentiel d'interaction intermoléculaire U_N de N particules [en effet $-(\partial U_N/\partial r_i)+F_{ext} = F_i = dp_i$ et $p_i = m_i v_i$]. Or l'évaluation de U_N pose de telles difficultés que l'on ne peut, par des relations du type (1 *bis*) et (2 *bis*), déterminer la fonction de corrélation; il convient donc, pour ce faire, d'introduire le concept de mouvement brownien ou de processus aléatoire. Dans ce but on considère la fonction de corrélation relative à une particule soit $\langle p_i(t) p_i(t_0) \rangle / \langle p_i(t_0) p_i(t_0) \rangle$, puis on exprime $p_i(t)$ à partir de l'équation d'Heisenberg $\dot{p}_i(t) = [\mathscr{H}, p_i]$ ([ ] désignant les crochets de Poisson) sachant que $F_i = \dot{p}_i(t)$. Compte tenu du fait que p_i ne dépend pas explicitement de r_i, $F_i = \dot{p}_i(t) = -\partial U_i/\partial r_i$ en explicitant les crochets de Poisson. Considérons un domaine du système dans lequel les potentiels peuvent s'exercer sur des distances de l'ordre de grandeur de quelques diamètres moléculaires, la force F_i résultante (ainsi que $\dot{p}_i$ ou p_i) dépend des coordonnées d'un grand nombre de molécules. Lorsque, dans ce domaine, le système décrit sa trajectoire, F_i varie d'une manière très compliquée par suite d'une part des mouvements des molécules dans le domaine où elles exercent une force et d'autre part du va et vient des molécules qui entrent et sortent de ce domaine. La trajectoire de F_i varie donc d'une manière semblable à celle d'un bruit de fond autour d'une valeur moyenne. L'étude de ce processus aléatoire défini par la relation

$$W'(p''t'', p't') = P(p''t'' \leftarrow p't')\, W(p't')$$

[$W(p''t'', p't')$ étant la probabilité de trouver p en p'' au temps t'' *et* p en p' au temps t', $W(p't')$ la probabilité de trouver p en p' au temps t' et $P'(p''t'' \leftarrow p't')$ le propagateur ou probabilité conditionnelle de trouver p en p'' au temps t'' sachant qu'il était en p' au temps t' avec $t' < t''$] indique qu'il est stationnaire, gaussien et markovien. En vertu de ces deux dernières propriétés, sa fonction de corrélation $\Psi(t)$ obéit au théorème de Doobs, soit $\Psi(t) = \exp(-t/\iota)$ [ι étant le temps de corrélation ou moment d'ordre zéro de $\Psi(t)$].

L'expression mathématique la plus représentative de la dynamique d'une particule i de dimensions importantes vis-à-vis de celles des molécules du solvant (ce qui est le cas dans les solutions que nous étudions) soumise à l'action du mouvement brownien superposé au mouvement résultant des forces de résistance (ou de Stokes) opposées par le fluide et au mouvement résultant de l'application éventuelle d'une force extérieure, est l'équation de Langevin :

$$\dot{p}_i(t) = -p_i(t)\frac{\xi_i}{m_i} + R(t) + X(t),$$

ξ_i est le coefficient de friction microscopique de la particule de masse m_i et de moment p_i ($\xi_i/m = 1/\iota$), $R(t)$ est la force de fluctuation due au mouvement brownien elle a les propriétés suivantes : $\langle R(t) \rangle = 0$, $\langle R(t') p(t) \rangle = 0$ et $\langle R(t') R(t) \rangle = \delta(t'-t)$ (δ est dirac), $X(t)$ est la force appliquée au système.

La détermination de la fonction de corrélation

$$\Psi(t) = \frac{\langle p(t) p(0) \rangle}{\langle p(0) p(0) \rangle}$$

de l'équation en l'absence de force extérieure indique qu'elle obéit au théorème de Doob $\Psi(t) = \exp(-t\,\xi/m)$ de sorte que le mouvement brownien décrit par l'équation de

Langevin est stationnaire, markovien et gaussien. Appliquons ce résultat aux fonctions de corrélation figurant dans les expressions de σ_E et D_i, il en résulte que

$$\sigma_{E_i} = \frac{\rho_i e_i^2}{\xi_i} \qquad \text{et} \qquad D_i = \frac{kT}{\xi_i}.$$

On remarque : d'une part que l'on peut effectuer le calcul du coefficient de friction microscopique de l'espèce i et d'autre part que l'on retrouve la relation

$$\sigma_i = \frac{\rho_i e_i^2 D_i}{kT}$$

qu'Einstein avait établie à partir de l'étude d'un mouvement brownien de caractère moins restrictif que celui de Langevin. Cette relation est vérifiée par l'expérience dans le cas des électrolytes dilués, de sorte que l'on peut se poser la question de savoir si dans la réalité des phénomènes physiques le mouvement brownien est aussi restrictif par ses caractères gaussien et markovien que celui décrit par Langevin. Discutons rapidement sur la réalité du caractère gaussien. Un tel processus est caractérisé par des probabilités

$$W_1(v, t) = \exp - (av^2), \qquad W_2(v_2, v_1, t) = \exp - \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=1}^{2} y_i y_j b_{ij}(t) + \ldots$$

(W_1 et W_2 ayant les définitions données précédemment). Si la distribution des vitesses est bien du type Maxwell-Boltzman pour W_1, qu'en est-il pour W_2, W_3, ... ? Le théorème de la limite centrale permet de leur attribuer un caractère gaussien dans la mesure où toutes les vitesses figurant dans leur expression sont d'une part déterminées par un grand nombre de variables indépendantes et que d'autre part, entre deux observations successives les intervalles de temps t_n, t_{n-1} soient suffisamment longs pour qu'il y ait suffisamment de chocs, créant de nombreuses fluctuations, de telle sorte que la force F ait une valeur suffisante pour que les variables $v(t_n)$ et $v(t_{n-1})$ gardent un caractère aléatoire et indépendant. Ces conditions sont pratiquement réalisées dans les solutions diluées.

Discutons maintenant le caractère markovien du processus. Un processus est markovien lorsque le système auquel on l'applique ne garde pas pendant l'intervalle de temps $t_n\, t_{n-1}$ la mémoire de ce qui lui est arrivé antérieurement. Ceci n'est pas compatible avec la réalité des phénomènes physiques dans lesquels les forces qui amènent le porteur à la vitesse $v(t_{n-1})$ ne disparaissent pas instantanément à l'instant t_{n-1} puisque c'est le déplacement des molécules qui doit provoquer cette disparition et qu'il n'est pas instantané. Ce temps de disparition est de 10^{-13} s pour une molécule standard ([2]). Sa comparaison avec la constante de temps $m/\xi = 10^{-4}$ s (pour Na^+), inverse du coefficient de l'exponentielle figurant dans l'étude théorique de Langevin relative au mouvement brownien, suscite des doutes sur le caractère markovien d'un tel processus.

Nous allons essayer de voir si ce doute est justifié en comparant les valeurs expérimentales des tensions de Hall d'acides à la valeur de cette tension déterminée à partir de l'équation de Langevin :

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\iota} + \mathbf{R}(t) + \mathbf{X}(t).$$

A l'état d'équilibre du système cette relation devient

$$\langle p_i \rangle = \iota X \quad \text{ou} \quad \langle \vec{v} \rangle = \frac{X}{\xi}.$$

Lorsque le système est soumis à l'action d'un champ électrique et d'un champ magnétique croisés, X est la somme de la force due au champ électrique E et de la force de Lorentz :

$$\langle \vec{v_i} \rangle = \frac{e_i}{\xi_i}(\mathbf{E}+(\langle \vec{v_i} \rangle \wedge \mathbf{B})),$$

B étant l'induction magnétique, soit en multipliant les deux membres par $\rho_i\, e_i$:

$$\langle \rho_i e_i \vec{v_i} \rangle = \frac{\rho_i e_i^2}{\xi_i}\mathbf{E}+\frac{e_i^2 \rho_i}{\xi_i}(\langle \vec{v_i} \rangle \wedge \vec{B}),$$

$$\langle \vec{J_i} \rangle = \frac{\rho_i e_i^2}{\xi_i}\mathbf{E}+\frac{e_i}{\xi_i}(\langle \vec{J_i} \rangle \wedge \vec{B}).$$

Remplaçons dans $(J_i \wedge B)$, J_i par $\rho_i e^2/\xi_i$ ce qui donne une erreur négligeable

(3) $$\langle \vec{J_i} \rangle = \sigma_E \mathbf{E}+\sigma_H(\vec{E} \wedge \vec{B}),$$

avec

$$\sigma_{\text{Electrique}} = \frac{\rho_i e_i^2}{\xi_i} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{Hall}} = \frac{\rho_i e_i^3}{\xi_i^2}.$$

On voit apparaître dans la conductibilité de Hall σ_H un terme en ξ_i^{-2} au lieu du terme en ξ_i^{-1} dans la conductibilité électrique σ_E. Le calcul du coefficient de Hall R_H puis de la tension de Hall V_H dans le cas de deux porteurs [3] sont effectués à partir de l'expression (3), ils conduisent respectivement aux valeurs suivantes

$$R_H = \frac{1}{n_1 e_1}\,\frac{|\mu_1|-|\mu_2|}{|\mu_1|+|\mu_2|} \quad (\mu : \text{mobilité des porteurs}),$$

$$V_H = R_H \frac{IB}{d} \quad \begin{pmatrix} I : \text{intensité du courant de commande} \\ d : \text{épaisseur de la cellule} \end{pmatrix}.$$

Le calcul de R_H à partir des mobilités des porteurs pris dans les tables, permet le calcul de V_H et sa comparaison avec la valeur déterminée par l'expérience.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 570; *Many Body theory*, W. A. Benjamin Inc., New-York, 1966.
(2) H. L. Friedman, *J. Chim. Phys.*, 1969, p. 75.
(3) M. Pich, *Doctorat Université*, Paris, 1970.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Physique générale,
Tour 12,
4, *place Jussieu,*
75320 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à la détermination de la conductivité électrique des verres silice-oxyde alcalin.* Note (*) de MM. **Denis Ravaine** et **Jean-Louis Souquet**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'expression analytique de l'impédance complexe de verres alcalins est obtenue par une méthode due à Cole et Cole. Elle permet une détermination de la conductivité qui élimine la polarisation des électrodes.

Les verres étudiés appartiennent aux systèmes SiO_2-Na_2O et SiO_2-K_2O; leur conductivité, à caractère ionique, est due au déplacement des ions alcalins ([1]). La mesure des propriétés électriques intrinsèques aux verres soulève des difficultés d'interprétation liées à la nature du métal des électrodes généralement utilisé tel l'or, l'argent ou le platine qui présentent des polarisations élevées lorsque la conductivité des verres dépasse $10^{-8}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ([2]). Ce type d'électrodes est nécessaire au-delà de 200°C pour des raisons de stabilité et de compatibilité chimique avec les matériaux à étudier [([3]), ([4])].

La représentation dans un plan complexe de l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes mesurée en courant alternatif a permis en électrochimie aqueuse [([5]), ([6])] puis, plus récemment en électrochimie des solides [([7]), ([8])], de séparer les divers mécanismes correspondant au passage du courant.

Nous avons utilisé cette méthode pour des fréquences comprises entre 5 Hz et 500 kHz (*fig.* 1 et 2). Les échantillons sont des disques de 13 mm de diamètre et de 2 à 0,5 mm d'épaisseur. Les électrodes sont en or et obtenues par évaporation sous vide.

Les figures 1 et 2 représentent, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour deux verres alcalins de composition, en fraction molaire : 0,8 SiO_2-0,2 K_2O et 0,8 SiO_2-0,2 Na_2O. Pour une même température, les points expérimentaux correspondant aux fréquences les plus élevées, se situent sur des arcs de cercle passant au voisinage de l'origine. Pour un même matériau et pour des températures différentes le centre de ces arcs de cercle se déplace sur une droite située en dessous de l'axe des réels et définissant avec celui-ci un angle $\alpha\pi/2$. Aux plus faibles fréquences se dessine l'amorce d'une deuxième courbe dont l'importance relative croît avec la température.

Nous avons cherché l'expression analytique des arcs de cercle suivant une méthode identique à celle de Cole et Cole appliquée aux constantes diélectriques ([9]). Sur la figure 3 nous avons appelé Z_∞ et Z_0 les abscisses des points d'intersection d'un arc de cercle avec l'axe des réels. Par simple considération géométrique l'angle entre les vecteurs u et v du plan complexe est indépendant de la fréquence et égal à la moitié de l'angle au centre soustendu par l'arc soit $(1-\alpha)\,\pi/2$. Cela permet d'écrire :

$$u+v = Z_0 - Z_\infty = u\left[1+e^{-j(1-\alpha)\pi/2} f(\omega)\right],$$

où $f(\omega) = |\, v/u \,|$.

La fonction $f(\omega)$ est déterminée graphiquement en portant le logarithme du rapport $|\, v/u \,|$ en fonction du logarithme de la pulsation $\omega = 2\,\pi f$. Le lieu des points obtenus (*fig.* 4) est une droite de pente $1-\alpha$. Les valeurs de α ainsi trouvées sont en accord avec les valeurs

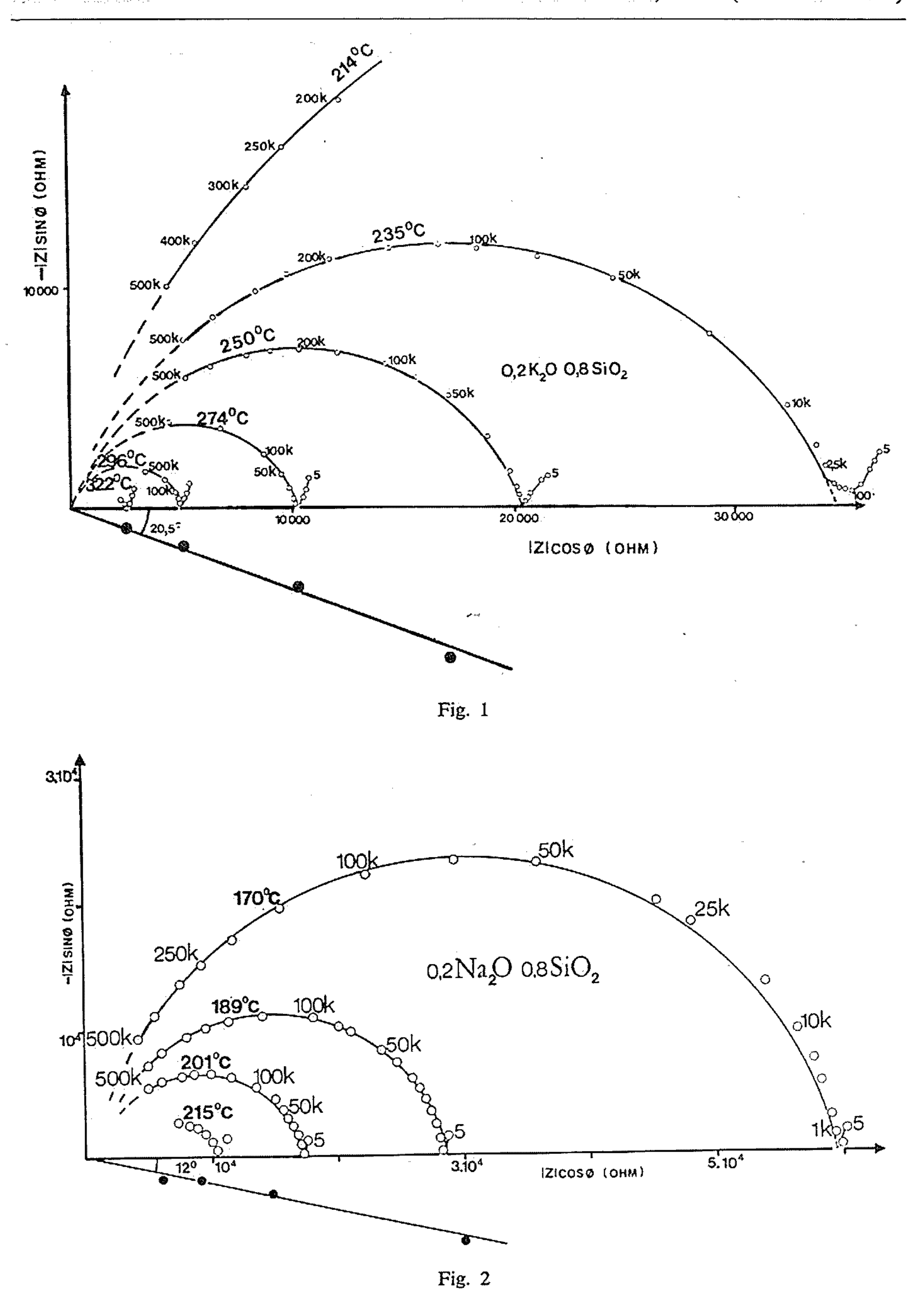


Fig. 1

Fig. 2

de α déduites des figures 1 et 2. $f(\omega)$ est donc de la forme $K\,\omega^{1-\alpha}$. La figure 4 permet en outre de déterminer de manière précise le paramètre τ_0 tel que $K = \tau_0^{1-\alpha}$ et défini par $\omega_0\,\tau_0 = 1$ au sommet de l'arc de cercle c'est-à-dire correspondant à $f(\omega) = |v/u| = 1$.

L'égalité entre grandeurs complexes $Z = Z_\infty + \bar{u}$ ($\bar{u}$ complexe conjugué de u) entraîne

(1) $$Z = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + j^{1-\alpha} f(\omega)} = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}.$$

Cette équation apparaît ainsi sous la forme d'une susceptibilité généralisée d'un système linéaire. Les figures 1 et 2 montrent que Z_∞ est très petit devant Z_0.

Nous avons observé que pour un même matériau, à la même température, les valeurs du rapport e/Z_0 S sont constantes, en appelant S la surface de l'échantillon et e son épaisseur. Elles correspondent aux valeurs de la conductivité σ_0 déterminées par d'autres auteurs [(10), (11)] et vérifient dans le domaine de températures de mesures (150-350°C) la relation $\sigma_0 = A \exp(-E/RT)$. Pour tous les verres étudiés, nous avons vérifié que τ_0

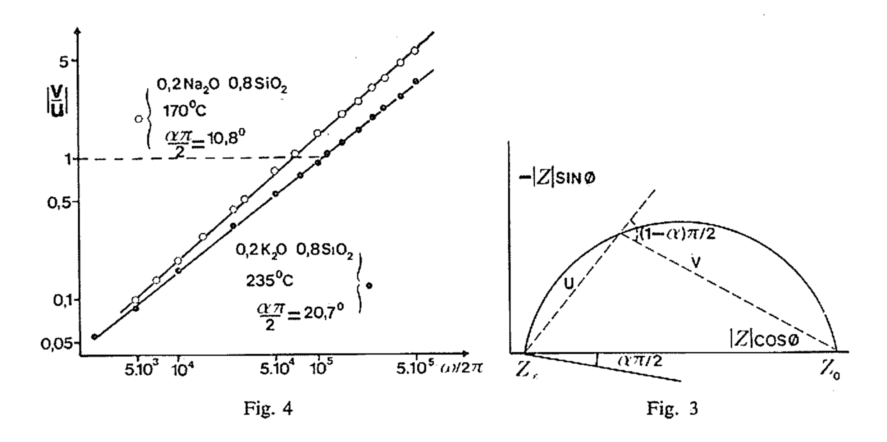


Fig. 4 Fig. 3

s'exprime en fonction de la constante diélectrique du vide ε_0, de la constante diélectrique relative ε_∞ mesurée entre 1 et 25 MHz à l'aide d'un Qmètre, et de la conductivité σ_0, par la relation $\tau_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty / \sigma_0$.

Cet ensemble de résultats amène à considérer les arcs de cercle étudiés comme caractéristiques d'une dispersion électrique au sein du matériau dont le schéma équivalent serait constitué par un ensemble en série de circuits résistance et capacité en parallèles. Il convient de remarquer que l'équation (1) ne correspond pas à l'ensemble des points expérimentaux. En effet, pour les faibles fréquences, l'équation (1) cesse d'être vérifiée et Z ne tend pas vers Z_0. Les arcs de cercle précédents sont prolongés par la superposition d'une nouvelle courbe relative aux phénomènes d'électrodes. La valeur de Z_0 est donc, dans tous les cas, une valeur extrapolée. L'extrapolation est particulièrement aisée sur les courbes de la figure 1 pour les températures les plus élevées. La longueur de l'arc de cercle extrapolée devient plus grande à basse température et pour des verres plus conducteurs (0,33 M_2O; 0,66 SiO_2, et 0,25 M_2O; 0,75 SiO_2).

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) G. W. Morey, *The Properties of Glass*, Reinhold Publishing Corporation, 1954.
(2) D. L. Kinser et L. L. Hench, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, n° 12, 1969, p. 368.
(3) J. O. Isard, *Proc. Inst. Elec. Engrs.* (London), 109 B, Suppl. n° 22, 1962, p. 440.

(4) D. M. Robinson, *Physics*, 2, 1932, p. 52.
(5) J. Epelboin, *Proc. 6th C.I.T.C.E. Meeting*, Poitiers, 1954, Butterworth, London, 1966, p. 94.
(6) R. de Levie, *Electrochemica Acta*, 10, 1965, p. 395.
(7) J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2657.
(8) E. Schouler, M. Kleitz et C. Deportes, *J. Chim. Phys.*, 70, (6), 1973, p. 923.
(9) K. S. Cole et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
(10) H. E. Taylor, *J. of the Society of glass Techn.*, 41, 1957, p. 350 et 43, 1957, p. 124.
(11) Von K. Blank, *Glastechn. Ber.*, 1966, p. 489-496.

Laboratoire de Cinétique électrochimique minérale,
E. R. A. n° 384,
E. N. S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Multiplicité de la liaison* P—N *dans des composés du phosphore trivalent contenant le motif* P—NH; *mise en évidence par spectrographie infrarouge d'isomères de configuration.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis**, MM. **Naceur Ayed**, **Yves Charbonnel** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'absorption infrarouge du vibrateur (P) N—H dans les aminophosphines montre l'existence d'un doublet ν_{0-1} (NH) pour ces composés; le rapport des intensités des deux bandes dépend des substituants de l'azote et du phosphore.

R. A. Nyquist a montré, par une étude infrarouge du groupement NH dans des phosphoramidates et des phosphoramidothioates (1), que le proton amidique pouvait être en position *cis* (forme prédominante) ou en position *trans* par rapport à la liaison P=S, dans les composés contenant le motif $\rangle$P—NHR (S); ces composés, en solution dans le tétrachlorure de carbone, montrent, dans la région de 3 400 cm^{-1}, deux bandes ν_{NH}, qui ne peuvent être raisonnablement attribuées, d'après cet auteur, qu'à deux isomères de rotation autour de la liaison P—N; seul l'isomère *cis* (ν_{NH} le plus élevé) est observé quand R = tertiobutyl. La bande ν_{NH} est simple pour les composés $\rangle$P—NHR (O); elle correspond vraisemblablement à la forme *cis* stabilisé par faible liaison électrostatique NH...O dans l'édifice $\rangle$P—N— (O-H).

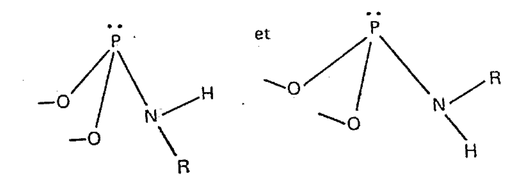
Plus récemment, Greenwood et coll. (2) ont mesuré les fréquences ν_{NH} de quatre composés RNHP $(CF_3)_2$, et mis en évidence, pour deux de ces composés (R = Me, Et), l'existence de deux isomères de rotation; les nombres d'ondes ν_{0-1} (NH) qu'observent ces auteurs sont cohérents avec ceux mesurés ici; par contre les nombres d'ondes ν_{0-2} qu'ils rapportent pour le composé $CH_3NHP(CF_3)_2$ conduisent à des valeurs de $2\Delta\nu_{1-2}$ (19 et 38 cm^{-1} respectivement pour les deux isomères) très différentes de celles que nous observons.

D'autre part, le caractère de multiplicité de la liaison P—N dans des composés du phosphore trivalent a été mis en évidence récemment par différentes méthodes [longueur de la liaison (3), contribution à l'effet Faraday (4), barrière de rotation (5), fréquence ν_{P-N} (6)].

Les neuf composés nouveaux du tableau, ainsi que les composés 1 (7) et 11, 12 (8) déjà décrits ont été préparés dans le but de mesurer le caractère multiple de la liaison P_{III}—NH par l'étude de la fréquence de vibration ν_{NH}. Les nombres d'ondes ν_{0-1} (NH), ν_{0-2} (NH) sont rassemblés dans le tableau, ainsi que les valeurs $2\Delta\nu_{1-2}$ mesurant l'anharmonicité du vibrateur, et les déplacements chimiques δ ^{31}P.

1° Il apparaît sur tous les spectres des composés 1 à 9, en solution dans le tétrachlorure de carbone, *un doublet* ν_{NH}; les composantes de ce doublet sont distantes de 30 cm^{-1}

environ comme dans le cas des phosphoramidothioates ([1]) et l'on peut penser qu'elles correspondent à deux isomères de configuration autour de la liaison P—N,



le proton (N) H pouvant être en position *cis* ou *trans* par rapport au doublet libre du phosphore; le caractère multiple de la liaison P—N ne nécessite pas une conjugaison de cette liaison de type >P ⇌ N (O (ou S)) comme on peut l'imaginer dans le cas du motif >P—NH (O ou S), mais est assuré vraisemblablement par le retour du doublet libre de l'azote vers l'atome de phosphore.

2° Nyquist, dans le cas des composés >P—NHR (S) avait observé une seule bande pour R = *t*-Bu et avait attribué ceci à l'encombrement du substituant qui imposerait la configuration *trans* exclusivement. Ici nous observons toujours deux bandes pour les composés 1 à 9. Ceci peut s'expliquer par le fait que le doublet libre du phosphore est beaucoup moins encombrant que l'atome S et permet la position *cis* (R et ..); toutefois, la substitution d'un radical *t*-Bu entraîne dans chaque cas (2, 5 et 9) un changement dans le rapport des intensités des bandes; on peut voir là un effet stérique.

La *configuration trans* >P̈—N(R)(H) *serait favorisée quand* R *est peu volumineux* et défavorisée pour R = *t*-Bu. Pour 9, les deux bandes ont sensiblement la même intensité.

3° Les composés 10, 11 et 12 montrent une seule bande ν_{NH}. On peut imaginer qu'une liaison hydrogène faible se crée entre le proton (N)—H et l'un des cycles benzéniques, stabilisant une des formes

4° On remarque comme dans le cas des phosphoramidates une décroissance régulière de ν_{NH} en passant de R = Me à Bu, *i*-Pr, *t*-Bu ([1]).

5° Les anharmonicités $2\,\Delta\nu_{1-2}$ de ces composés se classent grossièrement en quatre groupes [145-150 cm^{-1} pour (C₆H₄)(O)(O)>P—NHR, 150-155 cm^{-1} pour (—O)(—O)>P—NHR, 155-160 cm^{-1} pour (MeO)(MeO)>P—NHR, 160-170 cm^{-1} pour (Φ)(Φ)>P—NHR].

TABLEAU

Composés	ν_{0-1} (NH) (cm^{-1})	ν_{0-2} (NH) (cm^{-1})	(*)	δ^{31}P (10^{-6})
$(MeO)_2P$—N(H)(Me) **1**	3 435,5 3 402	6 715 6 650	156 154	—143
$(MeO)_2P$—N(H)(*t*-Bu) **2**	3 395 3 375	~6 620 6 590	~170 160	—138,5
(—O—CH₂—CH₂—O—)P—N(H)(Bu) **3**	3 412 3 385	6 678 6 617	146 153	—136
(—O—CH₂—CH₂—O—)P—N(H)(*i*-Pr) **4**	3 402 3 369	6 656 6 585	146 153	—135
(—O—CH₂—CH₂—O—)P—N(H)(*t*-Bu) **5**	3 385 3 364	6 610- 6 615 ~6 570	155 158	—136
(o-phénylènedioxy)P—N(H)(Bu) **6**	3 405 3 372	6 666 6 598	144 144	—141,5
(o-phénylènedioxy)P—N(H)(CH_2—Φ) **7**	3 404 3 371	6 664 6 598	144 144	—141
(o-phénylènedioxy)P—N(H)(*i*-Pr) **8**	3 393 3 358	6 642 6 570	144 146	—141
(o-phénylènedioxy)P—N(H)(*t*-Bu) **9**	3 376 3 346	6 600 6 540	152 152	—147
$Φ_2P$—N(Bu)(H) **10**	3 392,5	6 620	165	— 41
$Φ_2P$—N(H)(*i*-Pr) **11**	3 374	~6 585	163	— 35
$Φ_2P$—N(H)(*t*-Bu) **12**	3 375	6 580-	170	— 22,5

Les spectres ont été enregistrés en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre, à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer n° 125 ».

(*) $2\,\Delta\nu_{1-2} = 2\,\nu_{0-1} - \nu_{0-2}$.

L'augmentation continue de $\Delta\nu_{1-2}$ en passant de *a* à *d* caractérise une acidité moins grande du proton (N) $\underline{H}$ et un retour moins important du doublet de l'azote vers le phosphore. Une étude des variations de ν_{NH} de l'ensemble de ces composés dans les solvants permettra une meilleure approche de ce phénomène.

PARTIE PRÉPARATIVE. — Les composés étudiés ont été préparés suivant la réaction

$$>P-Cl+2\,H_2NR \rightarrow\ >P-NHR+RNH_2,\ HCl.$$

Les réactifs en solution dans l'éther anhydre sont mélangés lentement à 0°C sous atmosphère d'azote sec dans un ordre indifférent, l'amine étant toujours en excès. Après filtration du chlorhydrate d'amine, on chasse le solvant et l'excès d'amine sous pression réduite, les produits ainsi obtenus présentent un degré de pureté convenable d'après leur analyse centésimale et leur étude en RMN de ^{31}P. Seuls 1 et 2 ont été distillés.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) R. A. NYQUIST, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 713.
(2) N. N. GREENWOOD B. H. ROBINSON et B. P. STRAUGHAN, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 230.
(3) E. P. MORRIS et C. E. NORDMAN, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1672.
(4) M. C. LABARRE et Y. COUSTURES, *J. Chem. Phys.*, 70 (3), 1973, p. 534.
(5) M. P. SIMMONIN, C. CHARRIER et R. BURGADA, *O. M. R.*, 4, 1972, p. 113.
(6) R. MATHIS, L. LAFAILLE et R. BURGADA, *Spectrochim. Acta* (sous presse).
(7) R. BURGADA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4161.
(8) W. A. HART et H. H. SISLER, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 617.

Laboratoire
des Hétérocycles de l'Azote et du Phosphore
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex*
et
Laboratoire de Synthèse organique,
Tour 44-45,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire oxyde de sodium-oxyde de lithium.* Note (*) de M. **Gérard Papin**, transmise par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases du système Na_2O-Li_2O est tracé à l'aide de l'analyse thermique différentielle. On remarque du côté des constituants l'existence de solutions solides limitées. Trois équilibres invariants se manifestent.

Les équilibres entre phases condensées faisant intervenir deux oxydes alcalins n'ont été établis que pour les métaux sodium et potassium, en 1967 par Berezhoj ([1]). Ce système montre un seul équilibre invariant; Berezho admet la présence de solutions solides terminales, sans cependant les mettre en évidence.

Les deux oxydes de lithium et de sodium ont été préparés au laboratoire. Le premier est obtenu par dissociation sous vide de la lithine vers 700°C; une seule variété cristalline de Li_2O se manifeste avec un point de fusion déterminé dans des Notes antérieures [([2]), ([3])] et situé à 1455°C. L'oxyde de sodium est préparé en mettant en œuvre la méthode de Zintl et Baumbach ([4]) qui est une réduction du nitrate par l'azoture. L'oxyde montre trois variétés allotropiques ([5]) qui ont pu être mises en évidence avec des températures de transformations situées à 750 et 970°C. La fusion de la variété haute température a lieu à 1132°C ([5]).

Les équilibres du système binaire Na_2O-Li_2O ont été établis par analyse thermique différentielle conduite sous courant d'azote R préalablement débarassé des traces d'oxygène et de vapeur d'eau. Le dispositif monté au laboratoire permet d'atteindre 1500°C. Les mélanges (environ 1 g) sont réalisés à partir des deux oxydes intimement broyés et placés dans un creuset en alliage platine-rhodium (20 %). En prenant des précautions efficaces pour contrôler l'atmosphère de l'enceinte d'ATD, l'attaque des métaux nobles reste négligeable.

Le diagramme est représenté sur la figure; les compositions sont exprimées en pourcentage pondéral d'oxyde de lithium. Aucun composé intermédiaire ne se manifeste, mais des solutions solides terminales limitées, surtout dans le cas de l'oxyde Na_2O, sont nettement caractérisées. Les équilibres invariants observés sont :

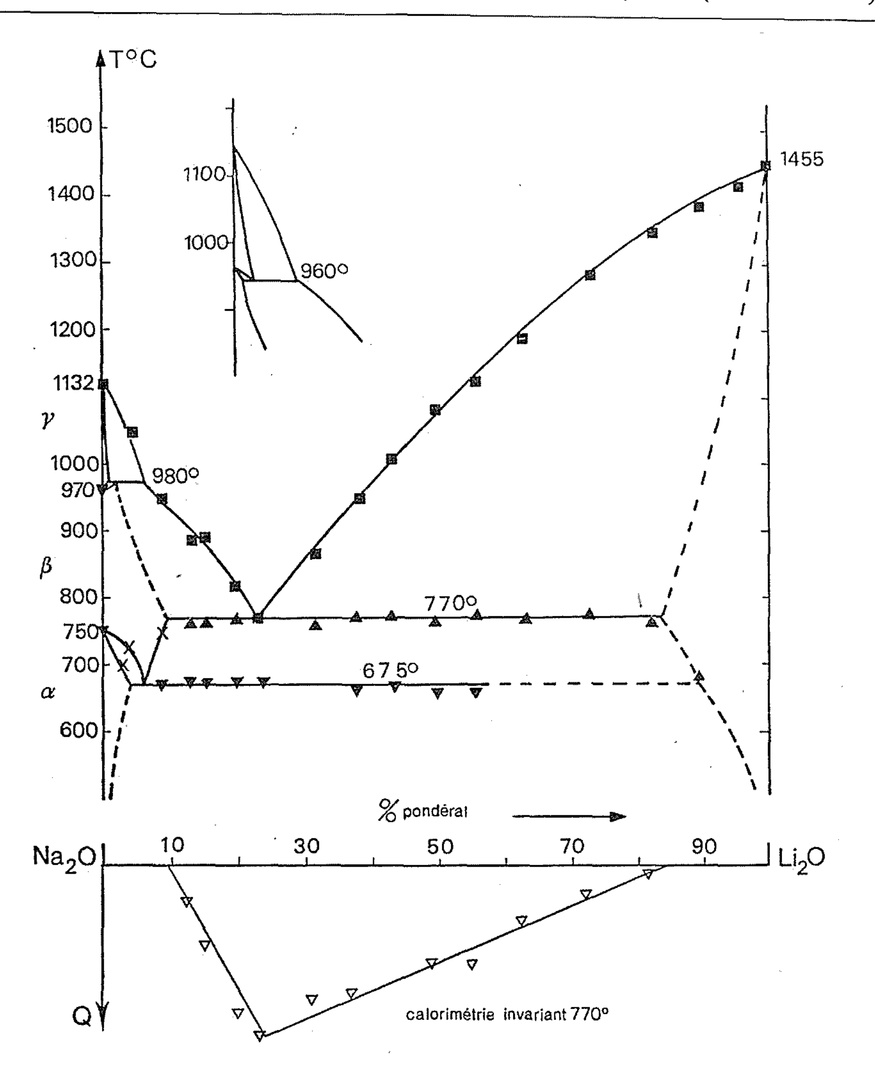
— *l'invariant* 770°C : il correspond à l'équilibre eutectique suivant :

$$\text{sol. sol. } Na_2O_\beta\ (10\,\%) + \text{sol. sol. } Li_2O\ (85\,\%) \rightleftarrows \text{liq. E } (24\,\%).$$

Les compositions pondérales des phases en équilibre ont pu être précisées par une étude calorimétrique de l'invariant dont le résultat sous forme de graphique est représenté en bas de la figure;

— *l'invariant* 675°C : il s'observe nettement sur les courbes d'ATD relatives à des mélanges de compositions comprises entre 10 et 55 %. Les courbes d'ATD relatives aux échantillons de composition plus riche en Li_2O n'accusent plus ce phénomène thermique sans doute par suite de la faible diffusion entre phases solides. L'horizontale d'invariance a été extrapolée jusqu'à la limite d'existence de la solution solide réalisée par Li_2O. Il s'agit d'un équilibre eutectoïde correspondant à

$$\text{sol. sol. } Na_2O_\alpha\ (5\,\%) + \text{sol. sol. } Li_2O\ (90\,\%) \rightleftarrows \text{sol. sol. } Na_2O_\beta\ (10\,\%).$$



— *l'invariant* 980 ou 960°C : il a été tracé en admettant une faible solubilité des ions Li^+ dans le réseau de la variété γ haute température de l'oxyde de sodium. Deux types d'équilibre invariant peuvent alors s'établir :

1° un équilibre péritectique vers 980°C :

$$\text{sol. sol. } Na_2O_\beta \rightleftarrows \text{sol. sol. } Na_2O_\gamma + \text{liq. } 10\,\%;$$

2° un équilibre métatectique vers 960°C :

$$\text{sol. sol. } Na_2O_\beta + \text{liq. } (10\,\%) \rightleftarrows \text{sol. sol. } Na_2O_\gamma.$$

Il n'a pas été possible de choisir entre ces deux schémas (*voir* figure).

L'investigation radiocristallographique à température croissante dans une chambre Guinier-Lenné a permis de confirmer les changements de structure de l'oxyde de sodium. Le relevé des distances réticulaires s'avère cependant difficile par suite de la qualité médiocre des clichés obtenus et de l'attaque éventuelle de la grille support-échantillon.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) A. S. Berezhoj, *Dop. Akad. Nauk. Ukrajin*, 29, (11), 1967, p. 1004.
(2) G. Papin, R. Bouaziz et M. Michaud, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1691.
(3) C. Giroux-Maraine, R. Bouaziz et G. Perez, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 779.
(4) E. Zintl et H. H. Baumbach, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 13, 1931, p. 88.
(5) R. Bouaziz, G. Papin et A.-P. Rollet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Bât. F,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Système* $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$: *synthèse et étude radiocristallographique de membres de la série* $A_nB_nX_{3n+2}$ (n = 4, 5, 6). Note (*) de MM. **Alain Carpy, Pierre Amestoy** et **Jean Galy**, transmise par M. Georges Champetier.

Une série inédite de formule $A_nB_nX_{3n+2}$ dérivée de la pérovskite a été mise en évidence. Les membres de cette série tels que $n \geq 4$ appartiennent au système binaire $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$. Les membres 5 et 6 ont été préparés et précisés sur le plan radiocristallographique.

RAPPEL DE LA STRUCTURE DES PHASES $M_2Nb_2O_7$ (M = Ca, Sr). — Trois variétés différentes de la phase $Ca_2Nb_2O_7$ ont été signalées par divers auteurs : une monoclinique [(1), (2), (3)], une orthorhombique [(4), (5)] et une cubique de structure type pyrochlore (6). La variété monoclinique est à rapprocher des phases $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = La, Nd) préparées par F. Queyroux, M. Huber et R. Collongues (7). La variété orthorhombique (4) à laquelle nous nous rapportons dans ce travail, a fait l'objet d'une étude structurale récente par les présents auteurs (5); la structure présente de grandes analogies avec celle de la variété monoclinique étudiée par J. K. Brandon et H. D. Megaw (3).

L'existence de la phase $Sr_2Nb_2O_7$ a été décrite par plusieurs auteurs; tous les résultats concordent pour lui attribuer une symétrie orthorhombique [(8), (9)].

La proximité des paramètres cristallins de $Ca_2Nb_2O_7$ orth. et de $Sr_2Nb_2O_7$ suggère une isotypie entre ces deux phases :

$Ca_2Nb_2O_7$	$Sr_2Nb_2O_7$
a = 3,847 ± 0,005 Å	a = 3,955 ± 0,005 Å
b = 26,45 ± 0,01 Å	b = 26,82 ± 0,01 Å
c = 5,498 ± 0,005 Å	c = 5,713 ± 0,005 Å

Cette hypothèse est confirmée par l'existence à 1 300°C d'une solution solide continue entre $Ca_2Nb_2O_7$ et $Sr_2Nb_2O_7$.

L'étude structurale a été réalisée sur un monocristal de $Ca_2Nb_2O_7$ (5). Le groupe spatial est $C\,m\,c\,2_1$; Z = 4. La projection de la structure de $Ca_2Nb_2O_7$ sur le plan yOz est donnée à la figure 1.

Le réseau est caractérisé par des feuillets crénelés parallèles au plan xOz, formés d'octaèdres (NbO_6) liés par leurs sommets. L'épaisseur de ces feuillets correspond à quatre octaèdres et leur composition à $(Nb_4O_{14})_\infty$. Ces feuillets de type ReO_3 sont fortement distordus et présentent en leur sein des lacunes qu'occupe la moitié des atomes de calcium. Entre les feuillets crénelés s'insère l'autre moitié des atomes de calcium qui assure ainsi la cohésion du réseau.

RAPPEL DE LA STRUCTURE DES PHASES ABF_4. DÉRIVATION D'UNE NOUVELLE FAMILLE STRUCTURALE $A_nB_nX_{3n+2}$. — La première étude structurale relative aux phases ABF_4 (A = Ba, Sr; B = Zn, Ni, Fe) a été réalisée par H. G. von Schnering et P. Bleckmann (10). Elle a été étendue aux cas où B = Mn (11) et Co (12).

$BaZnF_4$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 4{,}206$ Å, $b = 14{,}563$ Å et $c = 5{,}841$ Å; le groupe spatial est $C\,m\,c\,2_1$ et $Z = 4$. La projection de la structure de $BaZnF_4$ sur le plan yOz est donnée à la figure 2.

Le réseau est caractérisé par la présence d'octaèdres (ZnF_6) liés par des sommets communs en position *cis*, formant des feuillets crénelés parallèles au plan xOz et dont l'épaisseur correspond à deux octaèdres. La composition de tels feuillets est $(Zn_2F_8)_\infty$. Les atomes de baryum s'insèrent entre ces feuillets assurant ainsi la cohésion du réseau.

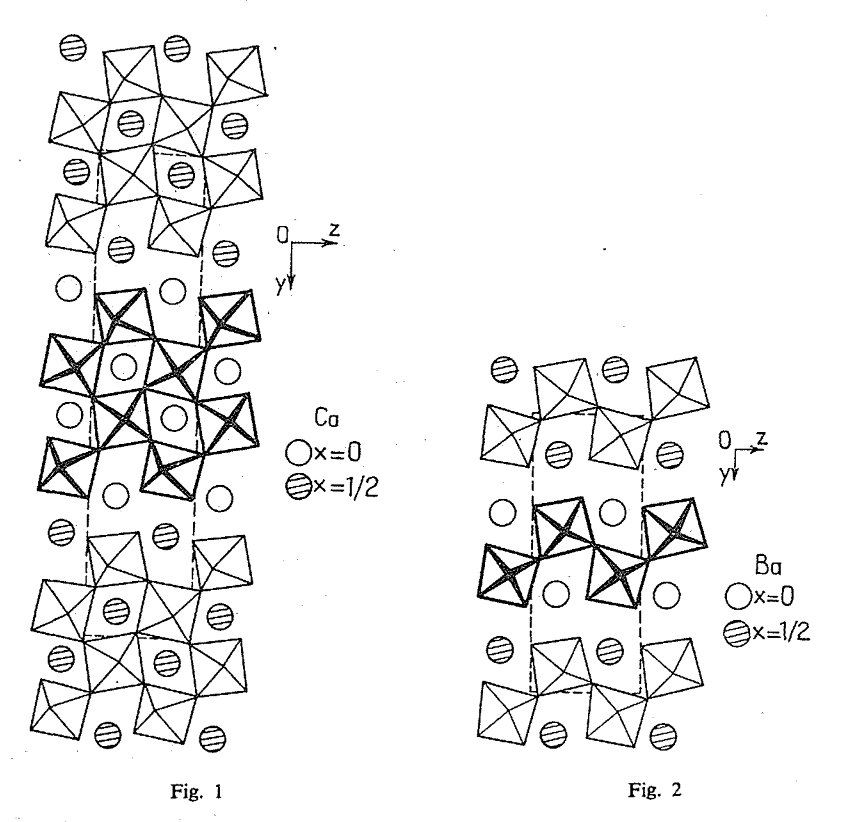


Fig. 1 Fig. 2

De la comparaison des structures de $Ca_2Nb_2O_7$ orth. et $BaZnF_4$ découlait la remarque suivante : pour des feuillets de n octaèdres d'épaisseur, la composition serait $(B_nX_{3n+2})_\infty$; i. e. une nouvelle famille de phases dé formule $A_nB_nX_{3n+2}$ (X = O ou F) dont les structures seraient bâties sur un tel modèle, pouvait être envisagée.

Recherche d'un système chimique correspondant a $A_nB_nO_{3n+2}$. Synthèses de $NaCa_4Nb_5O_{17}$ et $Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$. — Dans un premier temps, le système $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$ donnant uniquement les membres de la série tels que $n \geqq 4$ a été envisagé du fait de la proximité des rayons ioniques de Ca^{2+} et Na^+ ($r_{Ca^{2+}} = 0{,}99$ Å, $r_{Na^+} = 0{,}97$ Å) [13].

Le membre $n = 4$ est donc $Ca_2Nb_2O_7$ qui sera formulé $Ca_4Nb_4O_{14}$. La variété orthorhombique se prépare par synthèse directe à 1 200°C à partir d'un mélange préalablement pastillé de $CaCO_3$ et Nb_2O_5.

L'étude complète du système $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$ en fonction de la température est en cours. A l'heure actuelle, deux phases ont pu être isolées. Elles se formulent $NaCa_4Nb_5O_{17}$ et $Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$ (températures de formation respectives : 1 220 ± 20°C et 1 140 ± 20°C). Ce sont les membres 5 et 6 de la série $A_nB_nO_{3n+2}$.

Étude radiocristallographique. — Les paramètres cristallins relatifs à ces deux phases ont été déterminés sur monocristal puis affinés à l'aide des distances réticulaires relevées sur diffractogramme X de poudre. Les données radiocristallographiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau

Phases.........	$NaCa_4Nb_5O_{17}$	$Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$
Paramètres............	$a = 3{,}849 \pm 0{,}005$ Å $b = 32{,}14 \pm 0{,}02$ Å $c = 5{,}499 \pm 0{,}005$ Å	$a = 3{,}857 \pm 0{,}005$ Å $b = 37{,}71 \pm 0{,}02$ Å $c = 5{,}503 \pm 0{,}005$ Å
Règles d'extinction.......	$h0l$: $h+l=2n+1$ $hk0$: $h+k=2n+1$	hkl : $h+k=2n+1$ $h0l$: $l=2n+1$
Groupes spatiaux.......	$P2nn$ ou $Pmnn$	$Cmcm$, $Cmc2_1$ ou $C2cm$
d_{obs}....................	$4{,}52 \pm 0{,}05$	$4{,}48 \pm 0{,}05$
d_{calc}....................	4,49	4,50
Z.....................	2	2

Conclusions. — Une nouvelle famille structurale $A_nB_nX_{3n+2}$ dérivée de la pérovskite a été mise en évidence dans le système $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$. Les mailles cristallines se déduisent de la maille pérovskite à l'aide des relations (a_0 est le paramètre de la pérovskite) :

$$a_n = a_0,$$

$$b_n = n \cdot a_0\sqrt{2}+2\text{K},$$

$$c_n = a_0\sqrt{2}.$$

K est une constante dont la valeur est proche de 2,25 Å; elle représente approximativement l'écart entre deux feuillets voisins.

— Une étude approfondie tant sur le plan chimique que sur le plan structural est en cours; elle sera étendue aux autres éléments alcalins et alcalino-terreux.

— Nous signalons pour terminer qu'une famille de composés présentant de grandes analogies avec la nôtre, vient d'être mise en évidence dans le système $La_2Ti_2O_7$-$CaTiO_3$ par M. Nanot, F. Queyroux et J. C. Gilles [14].

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) J. F. Rowland, N. F. Bright et A. Jongejan, *Advances in X-ray Analysis*, 2 (*Proc. Conf. Applied X-Ray Anal.*, 7th, Denver, 1958, p. 97).
(2) A. Jongejan, *J. Less Common Metals*, 19, 1969, p. 193.
(3) J. K. Brandon et H. D. Megaw, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 189.
(4) L. H. Brixner et K. Babcock, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 817.
(5) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 833.
(6) J. Lamure et J. L. Colas, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 700.
(7) F. Queyroux, M. Huber et R. Collongues, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 806.
(8) J. R. Carruthers et M. Grasso, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1426.

(9) L. H. BRIXNER et J. F. WEIHER, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 55.
(10) H. G. VON SCHNERING et P. BLECKMANN, *Naturwiss.*, 55, 1968, p. 342.
(11) E. T. KEVE, S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 4928.
(12) E. T. KEVE, S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 3279.
(13) L. H. AHRENS, *Géochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.
(14) M. NANOT, F. QUEYROUX et J. C. GILLES, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 505.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $La_2Ti_2O_7$-$CaTiO_3$. *Mise en évidence d'une série nouvelle de composés de formule* $A_nB_nO_{3n+2}$. Note (*) de Mlles **Monique Nanot**, **Francine Queyroux** et M. **Jean-Claude Gilles**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système $La_2Ti_2O_7$-$CaTiO_3$ conduit à la mise en évidence des membres $n = 4{,}5$; 5 et 6 d'une série nouvelle de composés de formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$. L'obtention de monocristaux a permis la détermination de la symétrie, des paramètres cristallins et des groupes spatiaux possibles de chacun de ces composés.

Les composés $Ln_2Ti_2O_7$ formés par l'oxyde de titane TiO_2 avec les oxydes des éléments des lanthanides se divisent en deux groupes :

1° Du samarium au lutécium, ils sont cubiques de type pyrochlore.

2° Du lanthane au néodyme, ils sont de structure jusqu'ici inconnue. Une étude préliminaire de celle-ci faite sur monocristaux nous a permis de montrer que ces composés sont de symétrie monoclinique ([1]) et qu'ils présentent, compte tenu des informations très limitées déduites de l'examen des clichés de Weissenberg, des analogies formelles avec la variété monoclinique de $Ca_2Nb_2O_7$ signalée par différents auteurs [([2]), ([3])].

Une variété orthorhombique de ce même composé a été signalée par Brixner et Babcock ([4]) et a fait l'objet d'une étude structurale récente ([5]).

Les formes monoclinique et orthorhombique présentent de grandes analogies. Elles peuvent l'une et l'autre être décrites à partir d'un réseau d'octaèdres BO_6 liés par les sommets et formant des feuillets crénelés d'épaisseur correspondant à quatre octaèdres [cf. *fig.* 1, réf. ([5])]. Ces feuillets de type pérovskite sont fortement déformés. Leur composition est $(Nb_4O_{14})_\infty$. Ils présentent en leur sein des cavités qu'occupe la moitié des atomes de calcium. L'autre moitié s'insère entre les feuillets et assure ainsi la cohésion du réseau.

Par comparaison de ce composé avec la pérovskite, il est aisé de concevoir la formation de structures intermédiaires en faisant varier l'épaisseur des feuillets pérovskite, c'est-à-dire le nombre n d'octaèdres qui les composent; des feuillets de n octaèdres d'épaisseur auront une composition $(B_nO_{3n+2})_\infty$, et l'on peut ainsi imaginer l'existence d'une nouvelle famille de composés de formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$.

Faisant l'hypothèse de l'isotypisme de nos composés $Ln_2Ti_2O_7$ monocliniques avec $Ca_2Nb_2O_7$, nous avons cherché à mettre en évidence une telle famille dans les systèmes $Ln_2Ti_2O_7$-$MTiO_3$ (Ln = La, Nd; $MTiO_3$ = composé pérovskite). Nous avons entrepris dans un premier temps l'étude du système $La_2Ti_2O_7$-$CaTiO_3$. Nous avons pu mettre en évidence les termes $n = 4{,}5$; 5 et 6. Les composés ont été préparés par fusion d'un mélange en proportions convenables des oxydes La_2O_3, TiO_2 et de carbonate de calcium. Ils ont pour formule :

$La_4Ca_{0,5}Ti_{4,5}O_{15,5}$ soit $n = 4{,}5$,

$La_4CaTi_5O_{17}$ soit $n = 5$,

$La_4Ca_2Ti_6O_{20}$ soit $n = 6$.

Des monocristaux de ces composés ont pu être obtenus par clivage d'échantillons fondus. Dans tous les cas, les diagrammes de Weissenberg révèlent une symétrie orthorhombique et présentent les caractéristiques suivantes :

— les strates telles que $h = 2n$ sont constituées de taches ponctuelles;

— les strates telles que $h = 2n + 1$ sont de faible intensité. Il apparaît entre les taches une diffusion continue matérialisant ainsi dans le réseau réciproque des rangées pour lesquelles k varie de façon quasi continue.

Il est probable que ce phénomène est lié à des fautes d'empilement.

Nous avons déterminé les paramètres cristallins de ces différents composés et sélectionné les groupes spatiaux compatibles avec les règles d'extinction observées en négligeant les taches *hkl*, telles que $h = 2n+1$, qu'il n'a pas été possible d'indicer (*cf.* tableau). Dans ces conditions, nous avons divisé par deux la valeur du paramètre suivant la direction O*x*.

TABLEAU

Composés $A_nB_nO_{3n+2}$	Paramètres cristallins	Groupes spatiaux	Z
$La_4Ca_{0,5}Ti_{4,5}O_{15,5}$..........	$a = 3{,}90 \pm 0{,}01$ Å $b = 57{,}10 \pm 0{,}12$ $c = 5{,}53 \pm 0{,}01$	P *m n b*, P 2_1 *n b* ou P *m n m*, P *m n* 2_1	4
$La_4CaTi_5O_{17}$..............	$a = 3{,}89 \pm 0{,}01$ Å $b = 31{,}32 \pm 0{,}08$ $c = 5{,}52 \pm 0{,}01$	P *m n n*, P 2 *n n*	2
$La_4Ca_2Ti_6O_{20}$.............	$a = 3{,}89 \pm 0{,}01$ Å $b = 36{,}80 \pm 0{,}09$ $c = 5{,}51 \pm 0{,}01$	C *m c m*, C *m c* 2_1, C 2 *c m*	2

Il est intéressant de noter que nos résultats présentent de grandes analogies avec ceux obtenus par Carpy, Amestoy et Galy, au cours de l'étude d'une même série $A_nB_nO_{3n+2}$ dans le cas du système $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$ ([6]).

Nos recherches en cours sont relatives à l'étude des phases des systèmes $Nd_2Ti_2O_7$-$CaTiO_3$ et $Ca_2Nb_2O_7$-$CaTiO_3$.

Une étude par diffraction X, plus approfondie, ainsi que par diffraction électronique, indispensable à la bonne compréhension de ce type de phénomène, sera entreprise ultérieurement.

(*) Séance du 6 juillet 1973.

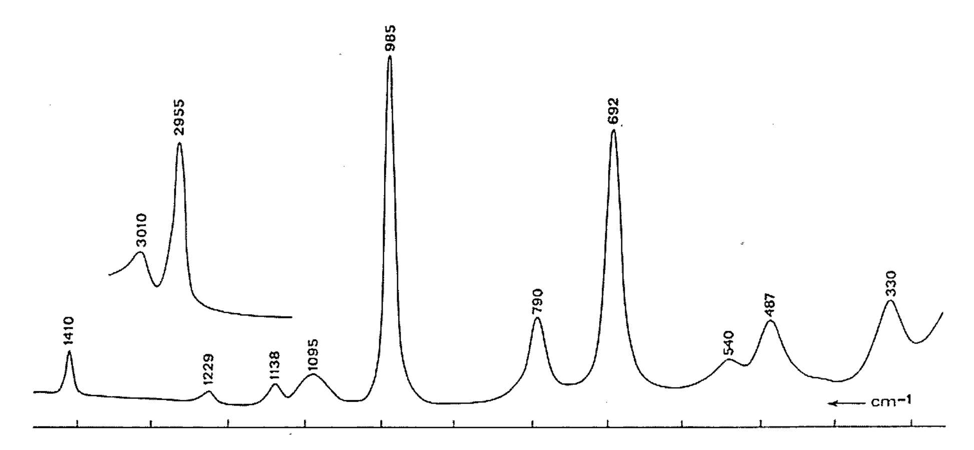
(1) F. Queyroux, M. Huber et R. Collongues, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 806.
(2) J. F. Rowland, N. F. Bright et A. Jongejan, *Advances in X-Rays Analysis*, 2, 1958, p. 97.
(3) J. K. Brandon et H. D. Megaw, *Phil. Mag.*, 21, 1970, p. 189.
(4) L. H. Brixner et K. Babcock, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 817.
(5) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 833.
(6) A. Carpy, P. Amestoy et J. Galy, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 501.

E. S. P. C. I.,
Laboratoire de Chimie du Solide Minéral,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Constantes radiocristallographiques de l'acide chlorométhylphosphonique et spectre de vibration du chlorométhylphosphonate de sodium* $CH_2(Cl)PO_3Na_2$. Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Gérard Jourdan**, transmise par M. Georges Champetier.

L'acide chlorométhylphosphonique $CH_2(Cl)PO_3H_2$ cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$. Les paramètres déterminés avec précision $a = 7{,}120$ Å, $b = 4{,}756$ Å, $c = 14{,}477$ Å, $\beta = 106{,}65°$ permettent l'indexation du diagramme Debye-Scherrer. Les spectres Raman et infrarouge du chlorométhylphosphonate de sodium ont été obtenus et une attribution des pics est proposée.

Poursuivant notre étude sur les acides et sels phosphoniques [1], nous avons préparé et obtenu bien cristallisé l'acide $CH_2(Cl)PO_3H_2$ selon une méthode d'abord indiquée par Schwarzenbach [2] puis précisée par Tridot [3]. Un monocristal a été étudié à l'aide du rétrigraphe de Rimski. Les conditions de réflexion observées correspondent au seul groupe d'espace $P\,2_1/c$. Des affinements successifs utilisant les données du diagramme



de diffraction X sur poudre, nous ont permis de préciser les valeurs des paramètres suivants :

$$a = 7{,}120 \pm 0{,}002\text{ Å},$$
$$b = 4{,}756 \pm 0{,}005\text{ Å},$$
$$c = 14{,}477 \pm 0{,}003\text{ Å},$$
$$\beta = 106{,}65 \pm 0{,}04°.$$

Les mesures expérimentales de masse volumique, par pycnométrie dans le benzène, donnent $\rho_{exp} = 1{,}467 \pm 0{,}005$. Cette valeur, compte tenu du volume de maille ($V = 470{,}2 \pm 0{,}6$ Å^3) conduit à $Z = 4$ et à la masse volumique $\rho_{calc} = 1{,}461$.

Le tableau I présente les distances interréticulaires et angles de Bragg mesurés et calculés, les intensités relatives et indexations des pics de diffraction.

Afin de compléter l'étude spectroscopique entreprise avec l'hydroxyméthylphosphonate de sodium $CH_2(OH)PO_3Na_2$ ([1]) et à titre de comparaison, nous avons préparé le sel neutre $CH_2(Cl)PO_3Na_2$. Le spectre Raman de sa solution aqueuse (*fig.*) et son spectre infrarouge ont été obtenus (tableau II). Dans l'hypothèse d'une symétrie C_s de la molécule on devrait s'attendre à 18 modes de vibration ($\Gamma = 11\,A' + 7\,A''$); la plupart sont observés.

TABLEAU I

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_r	θ_{mes}	θ_{calc}
0 0 2.........	6,9352	6,9208	–	6,39	6,377
1 0 0.........	6,8217	6,8146	10	6,49	6,483
$\bar{1}$ 0 2.........	5,7575	5,7487	10	7,70	7,688
0 1 1.........	4,4991	4,4489	10	9,87	9,858
1 0 2.........	4,2877	4,2872	100	10,35	10,349
0 1 2.........	3,9224	3,9206	20	11,33	11,325
1 1 1.........	3,6050	3,6070	5	12,33	12,337
0 0 4.........	3,4676	3,4686	95	12,83	12,834
2 0 0.........	3,4109	3,4112	90	13,05	13,051
0 1 3.........	3,3152	3,3163	10	13,43	13,435
1 1 2.........	3,1847	3,1861	10	13,99	13,996
$\bar{2}$ 0 4.........	2,8787	2,8787	30	15,52	15,520
$\bar{2}$ 1 2.........	2,8091	2,8081	15	15,92	15,914
2 1 0.........	2,7718	2,7725	12	16,13	16,134
2 1 1.........	2,6040	2,6077	3	17,18	17,205
$\bar{2}$ 1 4.........	2,4628	2,4635	8	18,22	18,226
$\bar{1}$ 0 6.........	2,4093	2,4123	3	18,62	18,645
0 2 0.........	2,3781	2,3779	5	18,90	18,898
$\bar{3}$ 0 2.........	2,3712	2,3706	8	18,96	18,956
0 2 1.........	2,3439	2,3433	8	19,19	19,185
3 0 0.........	2,2739	2,2761	10	19,78	19,800
$\bar{1}$ 1 6.........	2,1493	2,1512	10	20,98	21,001
$\bar{3}$ 1 2.........	2,1221	2,1223	15	21,28	21,282
$\bar{3}$ 1 1.........	2,1099	2,1100	8	21,41	21,412
1 0 6.........	2,0205	2,0204	95	22,41	22,409
0 2 4.........	1,9612	1,9608	5	23,13	23,125
$\bar{2}$ 2 4.........	1,8334	1,8335	5	24,84	24,842

TABLEAU II

Raman solution	Infrarouge solide	Attributions
3 010..........	3 000	$\nu_a(CH_2)$
2 955 P........	2 940	$\nu_s(CH_2)$
1 410..........	1 400 1 440	$\delta(CH_2)$
1 229..........	1 220	$\gamma(CH_2)$
1 138..........	1 165	$t(CH_2)$
1 085..........	1 135 1 115 1 085	$\nu_d(PO_3)$

Raman solution	Infrarouge solide	Attributions
985 P........	995 985	$\nu_s(PO_3)$
850 ?........	862	$r(CH_2)$
790..........	775	ν(C—Cl)
692 P........	675	ν(C—P)
540..........	550	$\delta_s(PO_3)$
487..........	490	$\delta_d(PO_3)$
330..........	335	$r(PO_3)$

Les attributions se font de la même façon; les précédentes, notamment celles de ν (C – O (H)) et δ (OCP) sont confirmées simplement par différence. Une ambiguïté devait être levée entre les ν (C – Cl) et ν (C – P) dont les fréquences sont voisines. Il semble que ν (C – P) doive être de fréquence inférieure dans le cas présent [692 cm^{-1} au lieu de 749 cm^{-1} pour $H_2C(OH)PO_3Na_2$] à cause d'un effet de masse. Un phénomène semblable est observée dans le cas de l'hydroxyisopropylphosphonate de sodium $C_3H_6(OH)PO_3Na_2$ où ν (C – P) est à 662 cm^{-1}. La bande de diffusion Raman attribuée à ν (C – Cl) est dépolarisée; ce n'était pas le cas pour ν (C – O (H)). Cela pourrait s'expliquer par une libre rotation autour de la liaison C – P dans un cas et par un blocage dû à une liaison hydrogène, peut être intramoléculaire dans l'autre. Cette étude sera complétée par d'autres exemples dans la série des acides hydroxyalkylphosphoniques.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) G. Brun et G. Jourdan, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 821.
(2) Scharzenbach, Ackermann et Ruckstuhl, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1175.
(3) G. Tridot, J. Nicole et M. Wozniak, *Chim. anal.*, 52 (3), 1970, p. 265.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
U. S. T. L.,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation des cétimines; réactions d'acétométhylation.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Marc Larchevêque** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

On décrit une méthode d'acétométhylation (introduction de CH_3—CO—CH_2—) par alcoylation de $LiCH_2C(CH_3){=}N{-}C_6H_{11}$ suivie d'une hydrolyse acide conduisant aux méthylcétones CH_3—CO—CH_2—R, où R est un groupe halogéné ou non.

Nous avons déjà décrit un mode général d'alcoylation des aldéhydes *via* les dérivés lithiens des aldimines préparés à l'aide des amidures de lithium formés *in situ* en milieu HMPT/benzène ([1]).

Cette méthode est comparable, quant aux rendements obtenus, à celle de Stork ([2]) basée sur l'emploi des Grignards. Nous avons appliqué cette méthode aux imines, dérivées de la cyclohexanone ([3]); nous envisageons ici la métallation de la cétimine $(CH_3)_2C{=}N{-}C_6H_{11}$. Le dérivé lithié formé vers −40°, est traité par le composé antagoniste puis le mélange est hydrolysé par HCl dilué.

Nous n'observons pas de N-alcoylation :

$$\underset{\text{I}}{\overset{CH_3}{\underset{\ominus CH_2}{>}}C{=}N{-}} \xrightarrow{RX} \begin{cases} R{-}CH_2C(CH_3){=}N{-} \xrightarrow{H_3O^+} RCH_2COCH_3 \\ \not\rightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}N{<}^{}_{R} \end{cases}$$

Le carbanion (I) est une base forte, capable de métaller, non seulement le triphénylméthanc mais aussi le diphénylméthane. La formation de $Ph_3C^{\ominus}$ et $Ph_2CH^{\ominus}$ est rapide et l'alcoylation ultérieure à l'aide du bromure de butyle conduit à $Ph_3CC_4H_9$ et $Ph_2CHC_4H_9$ avec un rendement de 80 %.

TABLEAU I

Alcoylation de $\begin{matrix}LiCH_2\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}N{-}C_6H_{11}$ *(dérivés monohalogénés)*

N° essai	RX	*t* (°C)	Produit obtenu (après hydrolyse acide)	Rdt (%)
1	$C_8H_{17}Cl$	0 et 2 h à 50	$CH_3COC_9H_{19}$	80
2	$C_7H_{15}Br$	— 30	$CH_3COC_8H_{17}$	77
3	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$	— 30	$CH_3CO(CH_2)_3CH(CH_3)_2$	75
4	$C_6H_5CH_2CH_2Br$	— 40	$CH_3CO(CH_2)_3C_6H_5$	48 (**)
5	$(CH_3)_2CHBr$	— 20	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	73
6 (*)	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2Cl$	— 55	$CH_3COCH_2CH_2C(CH_3){=}CH_2$	66
7 (*)	$CH_2{=}CHCH_2Br$	— 40	$CH_3COCH_2CH_2CH{=}CH_2$	50
8 (*)	$CH_3CH{=}CHCH_2Br$	— 40	$CH_3COCH_2CH_2CH{=}CHCH_3$	60

(*) Addition inverse.

(**) On isole également 35 % de styrène.

Il est à noter qu'un essai analogue, effectué avec $Ph_2C{=}NCH_2^{\ominus}$ (II) au cours d'un précédent travail, a échoué ([4]); la basicité relativement faible de (II) pouvant être attribuée à la délocalisation de la charge (présence des groupes phényle).

MONOALCOYLATIONS. — A. *Dérivés monohalogénés.* — Le tableau I résume quelques essais.

On remarque la bonne réactivité du chlorure d'octyle. Le bromure de phénéthyle est partiellement transformé en styrène. Le bromure d'isopropyle ne donne de résultats satisfaisants qu'en milieu très dilué (addition d'éther).

L'addition normale du composé halogéné au dérivé lithié de la cétimine ne donne pas de résultats satisfaisants avec les composés allyliques : le rendement en cétone est faible avec le bromure d'allyle et ne dépasse pas 36 % avec le chlorure de méthallyle. Par contre, l'addition inverse permet d'isoler les carbonylés attendus dans de bonnes conditions (essais 6, 7 et 8).

B. *Dérivés dihalogénés.* — Là encore, l'addition normale des dihalogénures ne fournit pas les cétones attendues, mais par addition inverse nous avons obtenu des cétones halogénées, chlorées ou bromées, saturées ou éthyléniques. Quelques exemples sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Préparation de cétones halogénées à partir de $(CH_3)(LiCH_2)C{=}N{-}C_6H_{11}$

Réactif	t (°C)	Produit obtenu (après hydrolyse acide)	Rdt (%)
$Br(CH_2)_3Cl$	— 60	$CH_3CO(CH_2)_4Cl$	80
$Br(CH_2)_4Cl$	— 60	$CH_3CO(CH_2)_5Cl$	88
$BrCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$	— 60	$CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2Cl$	74
$Br(CH_2)_3Br$	— 70	$CH_3CO(CH_2)_4Br$	62
$Br(CH_2)_4Br$	— 70	$CH_3CO(CH_2)_5Br$	52
$CH_3C(Cl){=}CHCH_2Cl$	— 30	$CH_3COCH_2CH_2CH{=}C(Cl)CH_3$	70
$CH_2{=}C(Br){-}CH_2Br$	— 70	$CH_3COCH_2CH_2C(Br){=}CH_2$	69

BISALCOYLATIONS. — La cétimine $(CH_3)_2C{=}N{-}C_6H_{11}$, traitée par 2 équivalents d'amidure, est transformée en son dérivé dilithié $(LiCH_2)_2C{=}N{-}C_6H_{11}$.

Après alcoylation, ce dernier mène aux cétones symétriques $RCH_2{-}CO{-}CH_2R$. Quelques exemples sont rassemblés dans le tableau III.

Nous n'avons pas observé la présence de composés $CH_3COCH(R)_2$ qui auraient pu provenir de $CH_3COCHLi_2$.

TABLEAU III

Bisalcoylation de $(LiCH_2)_2C{=}N{-}C_6H_{11}$

Réactif	t (°C)	Produit isolé	Rdt (%)
CH_3I	— 20	$(C_2H_5)_2C{=}N{-}C_6H_{11}$	56
C_4H_9Cl	0, 2 h à 50	$C_5H_{11}COC_5H_{11}$ (*)	68
		$CH_3COC_5H_{11}$ (*)	19
C_4H_9Br	— 20	$C_5H_{11}COC_5H_{11}$ (*)	78
$C_7H_{15}Br$	— 20	$C_8H_{17}COC_8H_{17}$ (*)	66

(*) Hydrolyse acide.

Cette étude est poursuivie avec diverses cétimines. Nous espérons ainsi mettre au point une méthode très générale de préparation, à basse température en milieu aprotique, de cétones ω-halogénées ou halogénées éthyléniques.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3976; H. Normant et T. Cuvigny, *Organometal. Chem. Syn.*, 1, 1971, p. 223; T. Cuvigny et H. Normant, *Ibid.*, 1, 1971, p. 237.
(2) G. Stork et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.
(3) T. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1380.
(4) P. Hullot et T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 44-45,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions nucléophiles sur des éthyléniques fluorés.* Note (*) de MM. **Jean-F. Normant**, **Raymond Sauvêtre** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

Comme les éthers RO—CF=CFCl [1] les thioéthers RS—CF=CFX (X = F, Cl, Br) réagissent rapidement avec les nucléophiles à température ambiante. Seuls les halogènes en β du soufre sont substitués.

La préparation des thioéthers **2** a déjà été décrite à partir des fluoroéthylènes **1** [[2], [3]]. Une attaque ultérieure conduit aux dérivés **3** [4] :

$$\underset{\mathbf{1}}{CF_2{=}CFCl} \xrightarrow{RS^-} \underset{\mathbf{2}}{RS-CF{=}CFCl} \xrightarrow{RS^-} \underset{\mathbf{3}}{RS-CF{=}C(X)-SR} \quad \begin{cases} X = F & 3a \\ X = Cl : & 3b \end{cases}$$

Cette régiospécificité semble due à une meilleure stabilisation de l'anion intermédiaire par les orbitales *d* du soufre, et se retrouve lors d'une attaque nucléophile du trifluoroalkylthioéthylène isologue :

$$RS-CF{=}CFCl \longleftrightarrow RS-\overset{-\delta}{CF}{=\!=\!=}\overset{+\delta}{CFCl} \;\; (\leftarrow Z^-) \qquad RS-CF{=}CF_2 \longleftrightarrow RS-\overset{-\delta}{CF}{=\!=\!=}\overset{+\delta}{CF_2} \;\; (\leftarrow Z^-)$$

Par contre, dans le cas de RS—CF=CCl_2, la stabilisation due aux 2 atomes de chlore est supérieure à celle attribuée au soufre seul et inverse le sens de l'attaque.

$$RS-CF{=}CCl_2 \longleftrightarrow RS-\overset{+\delta}{CF}{=\!=\!=\!=}\overset{-\delta}{CCl_2} \;\; (Z^- \rightarrow CF)$$

En ce qui concerne la réactivité de ces thioéthers envers les nucléophiles, la nature des halogènes en β du soufre est prépondérante. A partir du tétrafluoroéthylène par exemple, on ne peut s'arrêter à RS—CF=CF_2, car celui-ci réagit instantanément, même à — 50°C, avec le thiolate présent dans le milieu et engendre **3** *a*, l'électrophilie très importante de la double liaison étant due à la présence des 3 atomes de fluor.

RS—CF=CFCl et RS—CF=CCl_2 sont moins réactifs que **1** (une attaque nucléophile n'a lieu qu'à — 20°C environ); par contre ils le sont plus que les éthers correspondants RO—CF=CFCl. (Ces derniers réagissent à une température supérieure de 50° environ pour un même nucléophile.) Le solvant utilisé est le THF. Les thioéthers **2** sont des mélanges équimoléculaires (*cis* et *trans*). Les résultats observés sont présentés dans le tableau.

Cas de BuS—CF=CF_2. — Le produit **3** *a* obtenu est préparé directement à partir du tétrafluoroéthylène par action de 2 équivalents de thiolate, l'intermédiaire considéré étant particulièrement insaisissable. Nous avons cependant pu le préparer par addition du thiol sur le tétrafluoroéthylène en présence de quantité catalytique de base suivie d'élimination de HF par le butyllithium. Le produit **3** *a* est l'isomère *trans*. Sa structure est établie par RMN du fluor à partir d'un analogue dissymétrique : un équi-

TABLEAU

Nucléophile	Produits	Rdt %	É (°C/mmg)	Infrarouge ν (cm⁻¹)	RMN (*)
	Substrat : BuS—CF=CF₂.				
BuS^-Na^+	BuS—CF=CF—SBu	50	132-134/$_{15}$	1 620 ([a])	s : +54,3 (95 %) ; s : +39,0 (5 %)
	Substrat : $BuS—CF=CCl_2$				
BuS^-Na^+	$(BuS)_2C=CCl_2$	80	95-97/$_{0,5}$	–	–
	Substrat : BuS—CF=CFCl				
$Et_2N^-Li^+$	$BuS—CHF—CO—NEt_2$	35	94-96/$_{0,01}$	1 650 ([b])	J_{HF} = 50 Hz
$Et_4N^+F^-$	$BuS—CHF—CF_3$ (a, b)	30	34-35/$_{15}$	–	J_{HF_a} = 50 Hz ; J_{HF_b} = 6 Hz ; $J_{F_aF_b}$ = 12 Hz
BuS^-Na^+	BuS—CF=CF—SBu	15	132-134/$_{15}$	1 620 ([a])	s : +54,3
	BuS—CF=CCl—SBu	40	99-100/$_{0,5}$	1 575 ([c])	s : +19,6
	$(BuS)_2C=CCl—SBu$ **4**	20	≃ 150/$_{0,5}$	–	–
EtO^-Na^+	BuS—CF=CF—OEt **5**	7	60-62/$_{0,5}$	1 710 ([c])	J_{FF} *trans* = 128 Hz (87 %) ; J_{FF} *cis* = 16 Hz (13 %)
	BuS—CF=CCl—OEt **6**	40	62-63/$_{0,5}$	1 635 ([d])	s : +48,3 (85 %) ; s : +52,2 (15 %)
	BuS—CHF—COOEt	32	61-62/$_{0,5}$	1 755 ([b])	J_{HF} = 50 Hz

(*) RMN du fluor. δ (10^{-6}). Référence : $C_6H_5—CF_3$.
([a]) (C=C) faible; ([b]) (C=O) intense; ([c]) (C=C) intense; ([d]) (C=C) moyen.

valent de méthylthiolate de sodium réagit avec $BuS—CF=CF_2$ pour conduire à BuS—CF=CF—SMe. Les 2 atomes de fluor ne sont plus ici magnétiquement équivalents et donnent un système AB avec J_{FF} = 140 Hz caractéristique d'une configuration *trans*.

CAS DE BuS—CF=CFCl. — α. *Et_2NLi*. — L'amide obtenu provient de l'hydrolyse acide du milieu réactionnel dans lequel nous supposons la formation d'intermédiaires du type 7 que nous n'avons pas isolé : [BuS—CF=CX—NEt_2] 7.

Nous avions déjà remarqué l'hydrolyse aisée de ces énamines α halogénées.

β. *Et_4NF*. — Comme dans le cas des éthers correspondants RO—CF=CFCl, nous proposons le schéma suivant : addition de HF suivie d'une substitution du chlore par F^-.

$$BuS-\overset{\curvearrowleft}{CF}\overset{+\delta}{=}CFCl \xrightarrow{F^-} BuS-CHF-CF_2Cl \xrightarrow{F^-} BuS-CHF-CF_3$$

γ. *BuSNa*. — On observe dans ce cas deux produits de monosubstitution **3** *a* et **3** *b* et un produit de bisubstitution **4**.

3 *a* est purement *trans*, 3 *b* est unique mais sa nature (Z ou E) reste indéterminée. **4** ne contient plus de fluor et dérive uniquement de 3 *b*. Un mélange de 3 *a*+3 *b* traité par un équivalent de thiolate de sodium montre la disparition rapide de 3 *b* au profit de **4**, 3 *a* étant récupéré aisément et inchangé.

δ. *EtONa*. — Les rendements présentés dans le tableau correspondent à l'addition de 2 équivalents d'alcoolate suivie d'une hydrolyse acide du milieu. En hydrolysant par l'eau pure, l'ester n'apparaît plus. On constate alors la présence d'un produit plus lourd, vraisemblablement l'acétal BuS—CF=C(OEt)$_2$ correspondant à une bisubstitution, qui, isolé, et soumis à une hydrolyse acide conduit à l'ester décrit. Si on utilise maintenant 3 équivalents d'alcoolate, on constate que le composé difluoro **5** disparaît alors que le dérivé chloré **6** reste stable. Les rendements sont alors :

BuS—CF=CF—OEt (≃ 0%),
BuS—CF=CCl—OEt (40%),
BuS—CHF—COOEt (30%).

L'analyse de ces substitutions ainsi que la stéréochimie des composés obtenus est en cours d'étude.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) *Voir* pour les références : *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 469.
(2) R. Sauvêtre et J. F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 3202.
(3) A. Ya. Yakubovich, I. N. Belyaeva, P. O. Gitel, V. V. Smolyanitskaya et L. V. Sankina, *Zh. Obshch. Khim.*, 37, 1967, p. 847.
(4) L. I. Zakharkin et V. N. Lebedev, *Zhur. Obshch. Khim.*, 42, 1972, p. 556.

Équipe de Recherche associée, au C. N. R. S. :
J. F. N. et R. S. :
Laboratoire de Chimie des Organoéléments;
J. V. :
Laboratoire de Synthèse Organique.
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium des oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Guy Ricart**, **Daniel Couturier** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction par LiH_4Al d'oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques fournit un mélange d'aziridines et d'amines saturées ou éthyléniques en proportions variables suivant la structure de l'oxime, le solvant et la température. La réaction entre la crotonaldoxime syn et le bromure d'éthylmagnésium confirme le schéma réactionnel proposé.

Nous avons déjà exposé, au cours d'une communication orale, les résultats de la réduction d'oximes d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques par l'hydrure double d'aluminium et de lithium (1). Une communication récente (2) nous incite à présenter nos résultats.

La réduction par LiH_4Al d'oximes α-éthyléniques donne de nombreux composés dont les proportions dépendent à la fois de la forme anti ou syn et de la structure cisoïde ou transoïde.

a. Oxime syn-transoïde :

C=N—O—H → NH + CH—NH₂

(A) (I) (II)

Les oximes du crotonaldéhyde et de la benzilidène acétone, qui se présentent en partie sous cette forme, donnent les composés (I) et (II). Il se peut cependant que l'amine (II) provienne de la forme syn cisoïde présente dans le milieu, mais la réduction de la forme syn de l'isophorone oxime donne uniquement l'aziridine (I).

b. Oxime anti-transoïde :

C=N—O—H → (I) + (II) + C—NH + —NH₂

(B) (III) (IV)

En plus des composés (I) et (II) nous avons mis en évidence l'amine saturée (IV). (III) provient d'une réaction semblable à celle que fournissent les oximes de cétones saturées (3).

c. Oxime anti-cisoïde :

HO—N (C) → NH (V) + N (VI) + NH (VII)

La réduction de (C) ne donne pas d'amine éthylénique, le composé prépondérant est la pipéridéine (VI) qui s'hydrogène en partie pour donner (VII). On notera que cette forme d'oxime peut provenir de l'isomérisation de la forme anti-transoïde dans le cas des oximes éthyléniques acycliques.

La forme syn-cisoïde n'a pu être étudiée, les cétones α-éthyléniques α-substituées donnant généralement l'oxime anti (4).

Au cours de la réduction d'une oxime syn la formation d'aziridine dépend peu de la polarité du solvant et de la température; par contre une augmentation de la température et de la polarité du solvant favorise la transformation de l'oxime anti.

En fonction des produits mis en évidence et des conditions opératoires nous proposons le chemin réactionnel ci-après.

C=C–C=N–OH $\xrightarrow{\text{meH}}$ [C–C(me)–C=N–O–me]

→ C–C—C (azirine, N) $\xrightarrow{\text{meH}}$ C–C—C (aziridine, N–me)

L'organométallique intermédiaire peut aussi se former à partir d'oximes saturées et cela, d'autant plus facilement qu'on accroit la polarité du solvant et la température, ceci explique la similitude des composés rencontrés. La formation de l'organométallique ne dépend pas de la géométrie des oximes. On peut interpréter la plus grande réactivité des oximes syn par l'apparition d'une orbitale chargée dans un espace déjà riche en électrons. Les répulsions électrostatiques augmentent les vitesses de réaction. Quand ces interactions n'existent pas (cas de l'oxime anti) on conçoit que la formation d'amine éthylénique devienne prédominante. La formation préférentielle d'aziridine *cis* à partir d'oximes de cétones éthyléniques est en faveur de l'intermédiaire azirine; l'azirine peut aussi expliquer la formation des composés (VI) et (VII) :

L'agrandissement de cycle par une transposition du type Beckmann semble peu probable car il impose la coupure d'une liaison à caractère éthylénique partiel.

Il est possible aussi d'admettre, que l'agrandissement de cycle se fait à partir de l'intermédiaire hydroxylamine (5).

En vue de confirmer ce mécanisme, nous avons effectué la réaction du bromure d'éthylmagnésium avec la crotonaldoxime forme syn; l'aziridine (VIII) est prédominante.

$CH_3-CH=CH-CH=N-OH$

$\rightarrow CH_2=CH-CH\text{—}CH-Et$ (cycle NH) $+ CH_3-CH(Et)-CH\text{—}CH-Et$ (cycle NH)

(VIII) (IX)

La salification de l'oxime est évidente mais l'addition de magnésien sur la liaison éthylénique est défavorisée par l'encombrement stérique; il faut envisager une réaction de capture d'un proton du groupement méthyle pour former la vinyl-2 azirine (X) qui conduit à (VIII).

Et—MgX H—CH2—CH=CH—C=N—O—MgX ⟶ CH2=CH — CH — CH (cycle N) ⟶ (VIII)

(X) ↓

CH3—CH=CH—CH=N—O—MgX + Et—MgX ⟶ CH3(Et)CH—CH(MgX)—CH=N—O—MgX ⟶ CH3(Et)CH—CH—CH (cycle N) ⟶ (IX)

Nous avons montré la filiation des produits obtenus en fonction de la géométrie des oximes et proposé un schéma de réaction qui explicite l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la crotonaldoxime forme syn.

Les résultats expérimentaux et leur interprétation plus détaillée seront présentés dans un autre périodique.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) C. Glacet, G. Ricart et D. Couturier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (13 *b*), 1970, p. 38.
(2) L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro, *Actualité chimique.*, (2), 1973, p. 66.
(3) K. Kotera et K. Kitahonoki, *Org. Prep. Proc.*, 1, (4), 1969, p. 305.
(4) C. Troszkiewicz et J. Suwinski, *Zess. Nauk. Politechn. Slask. Chem.*, 30, 1966, p. 29-34.
(5) M. N. Rerick, C. H. Trottier, R. A. Daignault et J. D. Defoe., *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 629-634.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés d'α-alkoxy α, β-époxyesters.* Note (*) de MM. **Bernard Moraud** et **Jean-Claude Combret**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction entre les alcoolates alcalins dans l'alcool correspondant et les halogéno-3 pyruvates à température ambiante conduit sélectivement aux α-alkoxy α, β-époxyesters. Ces composés nouveaux sont transformés facilement et quantitativement en hydroxy-3 pyruvates et leurs acétals en milieu acide.

Nous présentons ici quelques résultats obtenus dans le cadre d'une étude sur la réactivité régio et stéréosélective de molécules plurifonctionnelles. Les substrats utilisés sont les esters des acides chloro et bromo-3 pyruviques (I), préparés pour la plupart dans notre laboratoire [1].

Nos premiers essais ont porté sur quelques réactifs nucléophiles usuels [2] et particulièrement les alcoolates alcalins qui font l'objet de ce travail.

Avec les substrats (I) les alcoolates alcalins pouvaient donner lieu à plusieurs réactions compétitives parmi lesquelles l'addition sur le carbonyle — suivie de l'élimination intramoléculaire d'un ion halogénure — et les réactions de substitution, d'élimination et d'énolisation étaient les plus attendues.

La réaction d'addition (et d'époxydation) suivie de réarrangement a été proposée par Kirrmann et coll. pour rendre compte du comportement des aldéhydes halogénés en présence de réactifs nucléophiles [3]. Ces mêmes auteurs et Stevens ont isolé les époxyéthers provenant de la réaction avec les alcoolates [4].

La présence d'un motif analogue dans la structure des composés (I) nous permettait d'envisager ce type de réaction et la formation d'un nouvel époxyde fonctionnel (II) :

$$\underset{(I)}{R_1\text{—}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}\text{—}COOR_2} \xrightarrow{R_2O^-,\ R_2OH} \underset{(II)}{R_1\text{—}CH\text{—}C(OR_2)(COOR_2)\ \text{(époxyde CH—O—C)}}$$

Les produits (II) ont été effectivement obtenus dans la réaction à température ambiante entre les alcoolates de sodium (potassium pour l'isopropanol) dans les alcools correspondants et les halogénopyruvates (I). Ils sont stables en présence d'alcool contrairement à la majorité des époxyéthers précédemment cités.

Les époxydes (II) sont formés avec des rendements moyens (*voir* tableau) mais sont les seuls produits isolés dans la préparation (à côté de goudrons). Les réactions parasites proviennent sans doute d'une attaque basique de l'alcoolate sur les hydrogènes portés par les carbones 3 et 4 de la chaîne. La réaction d'élimination (attaque de C_4—H) n'est pas importante car les rendements ne sont pas améliorés lorsqu'on la rend

impossible (essais 7, 8 et 9). L'énolisation serait donc responsable des rendements obtenus et conduirait à une polycondensation.

$$R_1-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOR_2 \rightarrow R_1-CH\underset{O}{-}C\begin{matrix}OR_2\\COOR_2\end{matrix}$$

TABLEAU

N°	R_1	X	R_2	n_D^θ	É (°C/mm Hg)	Rdt %
1.........	CH_3	Cl	CH_3CH_2	$1,4196^{21}$	$53/_1$	53
2.........	CH_3CH_2	Cl	CH_3CH_2	$1,4225^{21}$	$63/_1$	58
3.........	$(CH_3)_2CH$	Cl	CH_3CH_2	$1,4205^{23}$	$52/_{0,5}$	50
4.........	$(CH_3)_2CH$	Br	CH_3CH_2	$1,4210^{22}$	$58/_1$	51
5.........	$(CH_3)_2CH$	Cl	CH_3	$1,4258^{22}$	$45/_1$	48
6.........	$(CH_3)_2CH$	Cl	$(CH_3)_2CH$	$1,4201^{23}$	$85/_6$	50
7.........	$(CH_3)_3C$	Cl	$(CH_3)_2CH$	$1,4203^{21}$	$70/_2$	52
8.........	$(CH_3)_3C$	Br	$(CH_3)_2CH$	$1,4205^{22}$	$68/_1$	53
9.........	C_6H_5	Cl	CH_3CH_2	$1,4993^{21}$	$122/_1$	43

Nous avons donc pu préparer sélectivement des composés plurifonctionnels nouveaux, dans des conditions douces, par une méthode aisée à mettre en œuvre.

Ces époxydes fonctionnels sont des intermédiaires de synthèse extrêmement intéressants qui peuvent donner accès à des structures nouvelles ou difficiles à obtenir par d'autres méthodes. A titre d'exemple, nous décrivons l'action de l'eau et des alcools en milieu acide : nous avons ainsi obtenu de façon quantitative les hydroxy-3 pyruvates (III) et leurs acétals (IV).

L'addition d'éther chlorhydrique sec à une solution de l'époxyde (II) dans un alcool permet d'isoler, après évaporation de l'excès d'alcool, le cétal d'hydroxypyruvate (IV). L'hydrolyse acide de ces composés fournit l'hydroxypyruvate (III) correspondant.

$$(II) \xrightarrow[R_2OH]{HCl\text{-}ether} R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{OR_2}{|}}{\underset{\underset{OR_2}{|}}{C}}-COOR_2 \quad (IV)$$

De la même façon, le traitement des époxydes (II) par l'eau acidulée conduit quantitativement aux hydroxypyruvates (III) :

$$(II) \xrightarrow{H_3O^+} R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOR_2 \quad (III)$$

Ces derniers composés — réductones à fonction ester — sont peu connus et nous proposons ainsi une méthode générale et aisée d'obtention de cette classe de réactifs.

La formation des cétals correspondants (IV) est, elle aussi, intéressante : nous possédons ainsi une méthode de protection du carbonyle, particulièrement réactif, des pyruvates fonctionnels. En effet, nous n'avons pu jusqu'à présent former les cétals des halogénopyruvates (I). Il devient donc possible de réaliser des réactions sélectives sur le carbone 3 ou sur la fonction ester des pyruvates fonctionnels et nous poursuivons actuellement nos recherches dans ce sens.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) J. Villieras, B. Castro et N. Ferracutti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1450; J. Villieras, G. Lavielle, R. Burgada et B. Castro, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1164; J. Villieras, P. Coutrot et J. C. Combret, *Ibid.*, 270, série C, 1970, p. 1250.

(2) B. Moraud, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1973.

(3) A. Kirrmann et P. Chancel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 580; A. Kirrmann, P. Chancel, M. Vignalou et P. Federlin, *Ibid.*, 1950, p. 707 et 711.

(4) A. Kirrmann et F. Druesne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1098; C. L. Stevens, E. Farkas et B. T. Gillis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2695.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05

et

Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences et des Techniques,
Université de Rouen,
place E. Blondel,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Photo-oxydation de la chlorophylle a dans le binaire Triton* X 100-*Eau*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Chauvet, Roger Journeaux** et **Roger Viovy** ([1]), présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation photochimique de la chlorophylle *a* par l'oxygène dans les solutions aqueuses de Triton X 100 conduit à une décoloration presque complète du pigment. Cette réaction est limitée pour les mélanges contenant 45 à 100 % de détergent. L'eau lourde stabilise l'état électronique excité (triplet) du pigment et augmente la vitesse d'oxydation aux faibles concentrations en Triton.

Les mélanges eau-Triton X 100, grâce à des phénomènes de solvatation préférentielle, donnent aux solutions de chlorophylle un comportement photochimique particulier. Après les travaux de Massini et Voorn ([2]), de Shaposhnikova et coll. ([3]) et ceux effectués dans notre laboratoire [([4]), ([5])], nous avons essayé d'élucider le mécanisme d'oxydation du pigment par l'oxygène dissous.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — La chlorophylle est préparée au laboratoire par une méthode dérivée de celle de Vernon et Seely ([6]); les autres composés sont des produits commerciaux.

2° *Appareillage.* — 1° *Produits utilisés.* — Les solutions de chlorophylle contenues dans des cellules de spectrophotomètre sont placées dans un bain thermostaté et irradiées par une lampe quartz-iode à travers un filtre interférentiel rouge ($\lambda_m = 666 \pm 26$ nm).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons suivi au spectrophotomètre (« Cary 14 ») l'évolution de la densité optique D au maximum de la bande d'absorption rouge de la chlorophylle. Dans la suite, nous noterons par B y le binaire Triton X 100 — Eau contenant y % en poids de détergent. Les expériences sont faites à 25°C avec un faisceau incident d'intensité I_0.

1° *Évolution du spectre en fonction de la durée d'irradiation.* — Pour une solution non dégazée, on observe une décoloration progressive de la chlorophylle avec disparition en fin de réaction, des bandes d'absorption bleues et rouges, sans variation de la longueur d'onde de chacun des maxima (*fig.* 1 et 2). Un témoin gardé à l'obscurité ou une solution dégazée par barbotage d'azote et irradiée, ne subissent presque aucune variation (*fig.* 2). Il s'agit d'une oxydation photochimique par l'oxygène dissous.

2° *Influence de la concentration initiale en chlorophylle* ($|S|_0$). — Pour un solvant B_{65} nous avons augmenté la concentration initiale en chlorophylle (tableau I). On observe alors pour une concentration $|S|_0$ suffisante qu'il existe un spectre limite au-delà duquel il n'y a plus de décoloration. La densité optique D varie de D_0 à D_L (*fig.* 2) valeur au-delà de laquelle la solution est parfaitement stable.

TABLEAU I

$\lvert S \rvert_0 \, 10^5$ (M.kg^{-1})	0,99	1,62	2,27
$D_0 - D_L$	$> D_0$	0,92	0,98

3° *Influence de la concentration en Triton* (B *y* : *y variant de* 0,07 *à* 100 %). — L'oxydation de la chlorophylle se traduit par la formation dans un milieu Triton X 100 presque pur ($y = 100$ et 99,9) d'un composé de couleur rose violacé, possédant une bande d'absorption nouvelle à 574 nm (*fig.* 1); cette bande disparait pour B_{95}. La vitesse d'oxydation présente un maximum pour les binaires B_{45} à B_{95} (*fig.* 3). La limite

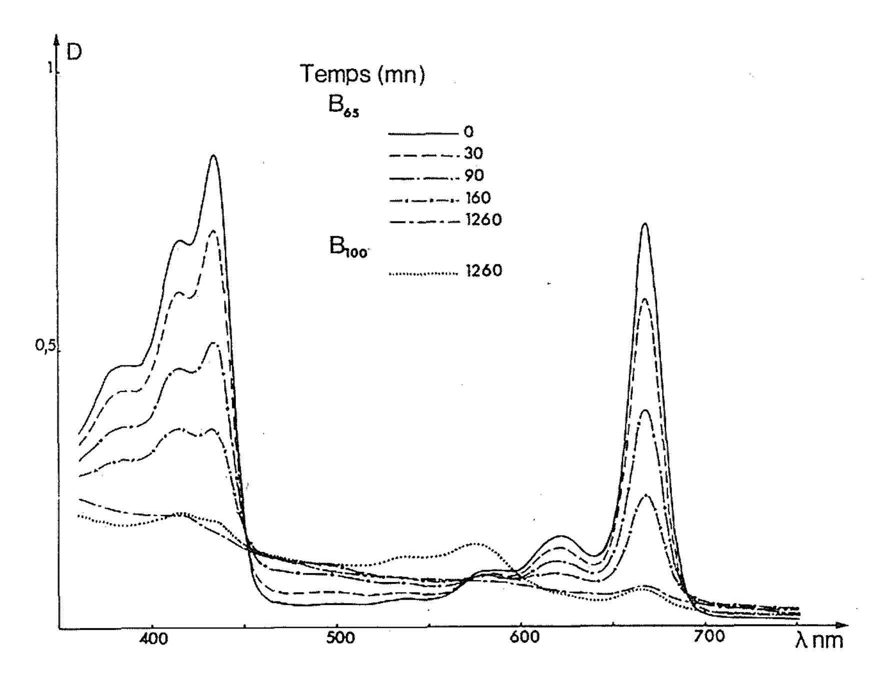


Fig. 1. — Évolution en fonction de la durée d'irradiation du spectre de la chlorophylle en solution dans le binaire B_{65} et spectre final de la solution de chlorophylle irradiée dans le Triton pur B_{100}.

d'oxydation évaluée par $D_0 - D_L$ augmente quand *y* diminue et ne peut plus être déterminée à partir des spectres d'absorption pour les solvants $B_{(y>25)}$ (tableau II).

TABLEAU II

$\mid S \mid_0 . 10^5$	1,99	2,15	1,99	2,11	2,27	2,13	2,21	5,61	5,63	5,52
y...	100	99,9	95	85	65	45	10	25	10	1
$D_0 - D_L$.....	à 0,65 0,75	à 0,60 0,70	0,83	0,83	0,98	1,07	$> D_0$	$> D_0$	$> D_0$	$> D_0$

La viscosité du milieu ne permet pas d'expliquer ce phénomène.

4° *Photo-oxydation en présence d'eau lourde* [(7), (8)]. — Nous avons remplacé l'eau par l'eau lourde pour 3 types de binaire : $B'_{0,5}$; B'_{65} et $B'_{99,7}$. La limite d'oxydation $D_0 - D_L$

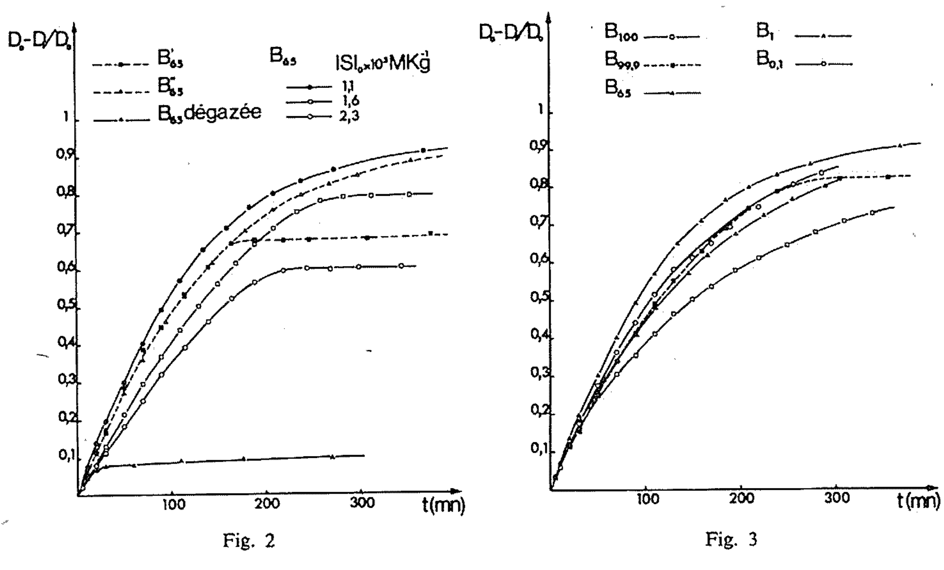


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Degré d'avancement de l'oxydation de la chlorophylle en fonction de la durée d'irradiation dans le binaire B_{65} : en présence d'eau lourde B'_{65} ou d'azoture de sodium B''_{65}, pour une solution dégazée et en fonction de la concentration initiale en chlorophylle.

Fig. 3. — Degré d'avancement de l'oxydation de la chlorophylle en fonction de la durée d'irradiation pour les binaires : B_{100}, $B_{99,9}$, B_{65}, B_1 et $B_{0,1}$.

diminue fortement pour B'_{65} (*fig.* 2) et dépend de la quantité d'eau lourde présente dans le ternaire [H_2O-D_2O-Triton X 100] (tableau III).

TABLEAU III

y	65	65	99,7
D_2O (%)	35	17,5	0,3
H_2O (%)	0	17,5	0
$D_0 - D_L$	0,57	0,66	0,65

La vitesse d'oxydation se trouve modifiée uniquement pour $B'_{0,5}$ où elle augmente fortement. Dans les mêmes conditions, le spectre de fluorescence ne subit aucune variation par rapport à l'eau pure.

5° *Photo-oxydation en présence d'azoture de sodium* [(7), (8)]. — Au binaire eau-Triton X 100, nous ajoutons NaN_3 de façon à obtenir une concentration voisine de $1,3.10^{-2}$ $M.kg^{-1}$; les expériences ont été réalisées pour $B''_{0,5}$ et B''_{65} (*fig.* 2). Dans ces conditions, la vitesse de la réaction est peu modifiée mais la limite d'oxydation n'est plus mesurable à partir des spectres ($D_L \rightarrow 0$) pour B''_{65}.

6° *Étude par photolyse-éclair.* — Sans dégazage ni irradiation et quelle que soit la concentration en triton, il n'apparait pas de signal. Après dégazage de la solution (avec mise sous vide secondaire), il apparait un signal obtenu après suppression de « l'extinction » de l'état triplet de la chlorophylle par l'oxygène dissous. Il apparait aussi un signal transitoire quand nous avons atteint, après irradiation, la limite d'oxydation D_L;

l'arrêt de la photo-oxydation est lié à la consommation de l'oxygène dans cette réaction. L'eau lourde augmente la durée de vie de l'état triplet de la chlorophylle.

CONCLUSION. — Nous sommes donc en présence d'une réaction de photo-oxydation de la chlorophylle par l'oxygène dissous : réaction limitée pour des milieux suffisamment riches en triton $B_{(y>45)}$ et présentant une vitesse maximale pour les binaires B_{45} à B_{95}. L'eau lourde semble intervenir directement dans la réaction d'oxydation pour $B'_{0,5}$ tandis quelle ne fait que la limiter pour B'_{65}. Une étude plus précise du mécanisme réactionnel sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 2 juillet 1973.
(1) Avec la collaboration technique de Mlle Françoise Villain.

(2) P. MASSINI et G. VOORN, *Biochim. Biophys. Acta*, 153, 1968, p. 589.
(3) M. G. SHAPOSHNIKOVA, N. N. DROZDOVA et A. A. KRASNOVSKII, *Biokhimiya*, 36, 1971, p. 704.
(4) A. HOCHAPFEL, R. JOURNEAUX et R. VIOVY, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1467.
(5) R. JOURNEAUX, A. HOCHAPFEL et R. VIOVY, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1474.
(6) L. P. VERNON et G. R. SEELY, *The Chlorophylls*, Academic Press, New-York, 1966, p. 54.
(7) P. WALRANT, R. SANTUS et M. BAZIN, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 149.
(8) R. NILSON et D. R. KEARS, *Photochem. and Photobiol.*, 17, 1973, p. 65.

Laboratoire
de physicochimie des Pigments végétaux
et Substances modèles
de l'École Normale Supérieure
de Saint-Cloud,
2, avenue du Palais,
92211 Saint-Cloud.

ADDENDUMS

—

(*Comptes rendus* du 2 juillet 1973.)

Note présentée le 28 mai 1973, de Mme *Monique Revel*, MM. *Jean Roussel*, *Hasiz Boudjebel* et *Jacques Navech*, Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dithiaphospholannes-1.3.2 monosubstitués en 4 :

Page 59, *ajouter* en fin de Note le tableau ci-après.

TABLEAU

	Composé	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)	
		a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
	% ([a])	67	33	65	35	70	30	52	48	54	46
δ (×10⁻⁶)	^{31}P ([b])	—109	—115	—152	—160	—172	—178	—109,7		—121,7	
	H_A ([c])	3,91	3,41	3,79	3,44	3,71	3,28	4,13	4,11	4,15	4,27
	H_K ([c])	3,18	2,98	2,99	2,87	2,97	2,88	3,58	3,55	3,55	3,54
	H_L ([c])	2,72	2,73	2,67	2,60	2,51	2,71	3,32	3,27	3,39	3,31
	(CH—) $C\underline{H}_3$ ([c])	1,20	1,39	1,03	1,73	0,95	1,22	–	–	1,58	1,57
J (Hz)	P—H_A	0,40	0,77	1,69	0,45	1,4	0,59	8,18	5,02	9,53	6,32
	P—H_K	0,38	3,64	0,67	2,43	0,59	2,03	26,57	26,12	17,55	30,63
	P—H_L	1,61	1,89	1,42	1,3	2,37	3,29	10,56	8,64	16,20	8,11
	H_K—H_L	—11,7	—12,0	—11,7	—12,0	—11,8	—12,14	—12,25	—12,08	—12,0	—12,5
	H_A—H_L	6,50	11,37	5,94	11,13	5,47	4,55	8,64	9,65	7,55	10,0
	H_A—H_K	4,49	4,39	4,84	4,60	4,89	10,2	3,68	3,67	4,0	3,92
	C$\underline{H}$—C$\underline{H}_3$	6,8	6,6	6,6	6,4	6,6	6,3	6,25	6,25	6,3	6,3
	$\underline{P}$N (C$\underline{H}_3$)$_2$	11,5	11,6	–	–	–	–	13,7	13,5	–	–
	$\underline{P}$—OC$\underline{H}_3$	–	–	9,6	9,8	–	–	–	–	15,95	15,9
	P—SCH—C$\underline{H}_3$	0	0,6	0	0,5	0	0	0,9	1,2	0,8	0,9

([a]) Pourcentages obtenus par intégration des groupements CH_3 en C_4.
([b]) En 10^{-6} comptés positivement vers les champs forts; référence : H_3PO_4 à 85 %; solvant : benzène.
([c]) En 10^{-6} comptés positivement vers les champs faibles; référence : TMS; solvant : (I), (II), (III), C_6D_6; (IV), (V), $CDCl_3$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Graphitation des carbones durs dopés par le bore.*

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Rouchy** et **Jacques Méring** (†), présentée par M. André Guinier.

L'influence du dopage sur la graphitation des carbones durs a pu être mise en évidence suivant un nouveau mécanisme attribué à la modification des propriétés électroniques d'un coke non graphitable, la quantité de bore ajoutée étant inférieure au pourcentage nécessaire à l'apparition de B_4C et du phénomène de dissolution-rejet. Ce nouveau mécanisme entraîne une transformation de coke en graphite d'autant plus totale que le bore est ajouté durant la carbonisation de la matière organique et que la température de traitement ultérieur est plus élevée.

La pyrolyse en phase condensée d'une substance organique permet d'obtenir au-dessus de 1000°C un résidu solide contenant près de 100 % de carbone. Ce composé appartient au groupe des carbones compacts ou cokes et peut entrer dans l'une ou l'autre des deux classes : graphitable ou non graphitable. Ces deux classes se distinguent l'une de l'autre par leurs propriétés physiques et chimiques ou par leur comportement lors d'un traitement thermique. En effet, tandis que les cokes graphitables subissent une transformation homogène et progressive en graphite lorsque la température croît jusqu'à 3 000°C, par contre, le chauffage à la même température des carbones durs constitués de petits domaines élémentaires figés entre eux et totalement désorientés les uns par rapport aux autres produit très peu de graphite [plus de 90 % du carbone ne subit aucune transformation (1)].

De nombreux auteurs se sont donc intéressés à la transformation en graphite de ces carbones non graphitables par l'adjonction de promoteurs métalliques ou minéraux. L'addition d'impuretés métalliques [telles que le fer (2), (3), (4); le titane (5), (6); le vanadium (5); le cuivre (7)] à des concentrations comprises entre 5 et 10 % a une influence favorable sur la graphitation. De même, certaines substances minérales telles que le bore, à des concentrations supérieures ou égales à 1,5 % jouent le rôle de catalyseur de graphitation (8). Le mécanisme de cette catalyse est maintenant parfaitement connu et doit être attribué à des réactions purement chimiques du type

(1) $4\,M+(1-x)\,C_{\text{amorphe}} \rightarrow M_4C_{1-x}$ (réaction de dissolution du carbone),

(2) $M_4C_{1-x} \rightarrow 4\,M+(1-x)$ Graphite (réaction de précipitation du graphite)

(M représente le métal ou le minéral).

Pour réaliser un véritable dopage du carbone par le bore, c'est-à-dire substituer des atomes de bore à des atomes de carbone du réseau hexagonal de la couche atomique élémentaire, il faut donc que la concentration en bore soit assez faible pour ne plus permettre à la réaction (1) de s'établir. Dans ce cas, les résultats obtenus par différents auteurs ne sont pas concordants. Certains (9) arrivent à la conclusion que le bore est sans influence sur la graphitation d'un coke graphitable; d'autres, par contre, montrent

que le degré de graphitation d'un pyrocarbone boré augmente lorsque la teneur en bore est comprise entre 0 et 1 % [10], pour une même température de traitement.

Il nous a paru intéressant d'étudier le dopage par le bore d'un carbone dur. Au cas où ce coke deviendrait graphitable, nous aurions mis en évidence le rôle du bore, à faible concentration, suivant un nouveau processus. Pour doper un carbone par du bore, la plupart des auteurs ont, soit utilisé un chauffage prolongé du coke en présence d'acide borique [[8], [9]], soit effectué une décomposition thermique de mélanges méthane-chlorure de bore [11]. Cependant, ces méthodes présentent le défaut d'introduire en plus du bore des atomes tels que l'oxygène ou le chlore qui peuvent avoir un certain effet sur la modification des propriétés électroniques du carbone. C'est pourquoi, pour éviter leur présence, nous avons essayé deux nouveaux procédés. D'une part, le dopage direct par le bore en microcristaux, d'autre part le dopage par l'intermédiaire d'un organo-boranne instable, le triphénylboranne $(C_6H_5)_3B$. La première méthode a été abandonnée, car l'étude au microscope polarisant a révélé une mauvaise homogénéité du mélange carbone-bore, ce qui pouvait créer des concentrations locales de bore favorisant la formation de B_4C et induire un processus de graphitation par dissolution-rejet du type de celui évoqué ci-dessus. Par contre, le triphénylboranne se décompose à 200°C en donnant du diphényle et du bore à l'état atomique pouvant diffuser, par chauffage, dans les particules de coke.

Ce mode de dopage a été effectué soit sur des cokes de saccharose déjà prétraités à 1 500, 1 000 et 350°C, soit au cours de la carbonisation du saccharose lui-même. Dans le cas des cokes prétraités, la diffusion du bore dans le coke est difficile et n'est pas homogène. En effet, le composé organoboré liquide se décompose au contact d'une matière solide déjà formée. Au contraire, dans le cas d'un dopage au cours de la carbonisation, la fusion du saccharose coïncide avec la décomposition du triphénylboranne, ce qui favorise la diffusion du bore dans le semi-coke. Tous ces échantillons, dont la concentration en bore a été déterminée par spectroscopie, ont été portés ensuite à des températures comprises entre 1 300 et 2 500°C, ce qui nous a conduit aux résultats suivants :

1. Influence de la concentration du bore inséré. — Pour une température de traitement donnée (2 500°C), un temps de traitement fixe (3 h sous argon) et avec une même concentration en bore (inférieure à 1 %) la transformation des cokes de saccharose prétraités à des températures variables s'effectue d'une façon identique. Cependant, lorsque la teneur en bore croît jusqu'à environ 0,8 %, l'analyse aux rayons X permet d'observer une transformation progressive du coke en graphite (celle-ci étant déterminée par l'apparition des raies du graphite et l'accroissement de leur intensité).

A partir de 1 %, le processus chimique de dissolution-précipitation se superpose au véritable dopage. Ces résultats sont confirmés par l'étude au diffractomètre qui permet d'observer l'apparition brutale de B_4C dès que la concentration en bore est supérieure à 1 % alors qu'aucune trace de B_4C n'a pu être décelée pour des teneurs en bore inférieures à 1 %.

2. Influence de la température de traitement. — Nous nous sommes placés à une concentration en bore voisine de la concentration optimale déterminée précédemment (c'est-à-dire comprise entre 0,6 et 0,8 %) cette concentration étant insuffisante pour permettre l'apparition de B_4C. Pour un coke dopé après carbonisation (coke : 350 ou 1 000°C) l'étude aux rayons X permet d'observer une modification du coke

dès 2 000°C. Cette transformation s'accentue au fur et à mesure que la température croît, mais ne devient jamais totale même à 2 500°C; le diagramme du coke de saccharose résiduel reste superposé aux raies fines du graphite. Au contraire, pour une même teneur en bore, le dopage au cours de la carbonisation du saccharose permet une transformation plus complète en graphite. L'examen au diffractomètre des différents échantillons traités ensuite entre 1 300 et 2 500°C permet de suivre l'évolution du coke en étudiant la réflexion (002), les bandes (*hk*) et les modulations (*hkl*) de celles-ci. En effet, la largeur des bandes (*hk*) et de la raie (002), de même que l'absence des modulations (*hkl*) montrent qu'à 1 600°C le carbone non graphité est caractérisé par un empilement non ordonné des couches. Ceci est confirmé par la position du maximum de la réflexion (002) correspondant à un espacement moyen entre les couches de 3,398 Å. Sous l'influence des traitements thermiques (chauffages pendant 3 h à 1 800°C puis à 2 000°C), la réflexion (002) s'affine, devient plus intense, ainsi que les bandes (10) et (11). Les couches élémentaires s'ordonnent par rapport à leurs voisines et ce réarrangement entraîne, d'une part l'apparition de modulations sur le profil des bandes (*hk*), d'autre part, le déplacement de la raie (002) vers la position correspondant à celle du graphite. A 2 500°C les modulations se résolvent en réflexions (*hkl*) discrètes, traduisant un arrangement ordonné des couches élémentaires.

Cependant, à 2 500°C, on peut observer une petite quantité de coke de saccharose non transformée, très inférieure toutefois à celle restant après le dopage d'un coke déjà formé, mais ne disparaissant jamais complètement même après un chauffage prolongé à cette température (15 h).

Ceci montre que le phénomène de dissolution-rejet n'intervient pas, car le maintien prolongé de l'échantillon à haute température devrait entraîner sa transformation totale en graphite. Les paramètres de la maille élémentaire du graphite formé, calculés à partir des réflexions (002) et (110), sont donnés dans le tableau et comparés à ceux du graphite témoin.

TABLEAU

Distances interreticulaires d_{002}, d_{110}, et paramètres a, c du coke de saccharose boré et chauffé à 2 500°C comparés à ceux du graphite hexagonal

	Raie (002)	Raie (110)	*c*	*a*
Échantillon dopé avec 0,6 % bore environ et traité à 2 500°C...	3,348	1,232	6,696	2,464
Graphite témoin..	3,354	1,230	6,704	2,460

On constate ainsi que les paramètres *a* et *c* du graphite obtenu par dopage présentent un léger écart par rapport aux valeurs théoriques du graphite. Cette différence est due au fait que le graphite obtenu contient du bore en substitution, ce qui provoque un accroissement du paramètre *a* et une diminution du paramètre *c* dans le réseau du graphite [([12]), ([13]), ([14])].

Ainsi la substitution d'un atome de bore à un atome de carbone du coke de saccharose a permis de créer des défauts électroniques. La présence de cette impureté introduite dès la carbonisation modifie considérablement les propriétés électroniques du carbone dur. Les liaisons entre les petits domaines élémentaires du coke de saccharose deviennent moins rigides lors du chauffage, ce qui accroît leur mobilité et facilite leur réarrangement mutuel. Les carbones durs peuvent alors être graphités par chauffage à 2 500°C.

Cependant, cette transformation n'est jamais totale. Dans les conditions de dopage choisies, le bore, introduit en quantité faible (inférieure à 1 %) dans un mélange homogène, se trouve très dispersé. Il ne modifie que très localement la structure du coke et la transformation progressive du carbone en graphite n'est possible que par diffusion du dopeur dans la masse du solide au cours du traitement thermique. Le graphite ainsi produit au voisinage des atomes de bore à tendance à réagir rapidement avec ces derniers pour former du graphite boré, ce qui a pour effet de réduire le nombre des atomes de bore susceptibles de diffuser et de poursuivre l'action de dopage dans la masse du coke résiduel. De ce fait, la graphitation n'est jamais complète.

(*) Séance du 2 juillet 1973.

(1) R. E. FRANKLIN, *Proc. Ray. Soc.*, 209, 1951, p. 196.
(2) Brevets Acheson (1896 à 1906).
(3) Brevet Dow Chemical et I. C. I. (1940 et 1941).
(4) P. ALBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2535.
(5) T. ISHIKAWA et S. YOSHIRAWA, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66, 1933, p. 933; Paper III 20, *Symposium on Carbon*, Tokyo, 1964.
(6) A. S. SCHWAERTZ et J. C. BOKROS, *Carbon*, 5, 1967, p. 325.
(7) C. YOKOKAWA, K. HOSOKAWA et Y. TAKEGAMI, *Carbon*, 5, 1967, p. 475.
(8) P. ALBERT et J. PARISOT, *Proc. Carbon. Conf.* 3 *rd*, Buffalo, 1957, p. 467.
(9) P. DELHAES et A. MARCHAND, *Carbon*, 3, 1965, p. 115.
(10) F. TOMBREL, *Rev. Htes Temp. et Réfr.*, 3, 1966, p. 79.
(11) S. MARINKOVIC, C. SUZNJEVIC et I. DEZAROV, *Carbon*, 7, 1969, p. 185.
(12) C. E. LOWELL, *J. Amer. Cer. Soc.*, 50, n° 3, 1967, p. 142-144.
(13) J. A. TURNBULL, M. S. STAGG et W. T. ECELES, *Carbon*, 3, 1966, p. 387-392.
(14) J. MAIRE et P. MAILLARD, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 436.

C. N. R. S.-C. R. S. O. C. I.,
rue de la Férollerie,
45100 *Orléans-La-Source.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Description d'un dispositif expérimental pour la mesure de l'effet Hall dans les solutions électrolytiques diluées.* Note (*) de M. **Gilbert Rovetto** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Ivan Peychès.

Le dispositif mis en œuvre résulte de l'étude systématique des tensions parasites, il a des qualités de fiabilité bien supérieures à celles du dispositif précédemment utilisé.

Il convient tout d'abord de rappeler [1] la faiblesse de la tension de Hall que l'on se propose de mesurer dans les électrolytes dilués : de l'ordre de quelques microvolts à, quelques dizaines de microvolts, selon les conditions expérimentales, dans les solutions d'acides : NHO_3, HCl ou H_2SO_4.

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'effet Hall est du même principe que celui décrit précédemment [2]. Le courant électrique et l'induction magnétique alternatifs ont des fréquences différentes, respectivement égales à f_1 (340 Hz) et f_2 (75 Hz), de sorte que la mesure de la tension de Hall $V_H = R_H (IH/d)$ (R_H étant le coefficient de Hall et d l'épaisseur de la cellule) s'effectue sur l'une des fréquences f_1+f_2 et f_1-f_2. En étudiant systématiquement les difficultés inhérentes à la faiblesse de l'effet à mesurer et au caractère liquide de l'échantillon, nous avons été amenés à modifier très sensiblement l'installation jusqu'alors utilisée, afin de la rendre plus fiable.

Si la méthode de la double fréquence réduit les mouvements permanents et turbulents, générateurs de f. é. m. de concentration dans le liquide, si elle évite les f. é. m. de Nernst et de Righi-Leduc dépendant toutes les deux de f_2 et la f. é. m. d'Ettinghausen quand f_1 et f_2 sont supérieures à 5 Hz, si elle élimine la tension de non-alignement des sondes de Hall qui ne dépend que de f_1, elle introduit en revanche d'autres tensions parasites : celle due à la présence de courants de Foucault dans la cellule et celle qui est induite par le champ magnétique dans les sondes de Hall. Il est possible de réduire ces tensions, en diminuant l'épaisseur de la cellule jusqu'à 100 µ et en introduisant une deuxième boucle dans laquelle le flux engendre une tension en opposition de phase avec celle de la boucle des sondes. A ces deux tensions auxquelles il est relativement facile de remédier, il convient d'ajouter les tensions d'intermodulation résultant de la génération de battements entre les fréquences du champ magnétiques induites en diverses parties du circuit et celles du courant d'alimentation. Cet effet produit des composantes à la même fréquence que celle de la tension de Hall recherchée et n'est évidemment pas éliminée par une méthode de filtrage.

Les difficultés auxquelles on doit faire face sont les suivantes :

1. Compte tenu de la faiblesse du signal de Hall, vérifier le rapport signal de Hall-bruit de fond dans l'appareil de mesure.

2. Fixer l'impédance d'entrée de la chaîne de détection à une valeur élevée (10^{11} Ω) par suite de la grande valeur de l'impédance des solutions électrolytiques. Extraire le signal de Hall de fréquence bien définie d'un ensemble de signaux parasites (dû en particulier au non-alignement des sondes de Hall) de tensions importantes (quelques centaines de millivolts) mais de fréquences différentes. C'est le problème de la détection du signal.

3. Réduire les tensions d'intermodulation.

A ces problèmes, il convient d'ajouter les difficultés inhérentes au caractère propre des solutions.

1. Utiliser un courant de fréquence suffisamment élevée (340 Hz) pour éviter les phénomènes d'électrolyse ainsi que les effets thermoélectriques et thermomagnétiques.

2. Préparer des solutions avec le plus grand soin possible.

3. Faire les mesures rapidement afin d'éviter l'échauffement des solutions.

Examinons systématiquement chacun des problèmes posés et tirons de cette étude les conclusions qui s'imposent.

Rapport signal/bruit de fond dans l'appareil de mesure. — Pour que la condition $J_y = 0$ (²) soit réalisée, il faut que la cellule de Hall de résistance R (qui fonctionne comme un générateur) débite dans une résistance R′, 100 ou 1000 fois plus grande que R (*fig. 1*) Le dipôle HH′ situé entre les sondes de Hall est un dipôle actif équivalent à R et le théorème de Thevenin indique que la f. é. m. de ce dipôle est égale à V_H la tension entre ses bornes.

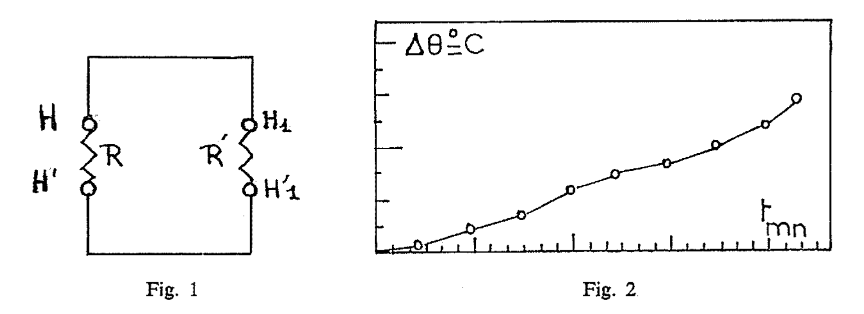


Fig. 1 Fig. 2

Le dipôle passif H_1 H'_1 entre les bornes de l'appareil de mesure est équivalent à R′ la résistance interne de l'appareil, de sorte que si l'on néglige la résistance des connections, la tension entre les bornes H_1 et H'_1 est V_H. Or le théorème de Nyquist permet d'exprimer le carré moyen de la tension entre les bornes H_1 H'_1 de la résistance morte R′, soit

$$\overline{V}^2 = 4 R' k T \Delta f,$$

Δf étant la bande de fréquence dans laquelle on mesure les fluctuations de tensions. Avec $R' = 5.10^7\ \Omega$, $T = 298$ K, $k = 1{,}4.10^{-23}$, $\Delta f = 3$ Hz, $V = 1{,}5.10^{-6}$ V pour un V_H de l'ordre de 10 µV. Le niveau du bruit est donc environ 10 fois plus faible que celui du signal à détecter.

Détection du signal. — La cellule de Hall est une cellule classique à quatre électrodes sur laquelle on effectue un réglage très précis du point isoélectrique grâce à un équilibrage résistif et capacitif de l'alimentation. La détection s'effectue en mode commun. L'adaptateur d'impédance se compose d'un amplificateur opérationnel de gain en tension égal à 1 (amplificateur « Analog Devices » type 141 à impédance d'entrée = 10″ Ω). (Notons que l'on peut par commutation passer indifféremment de l'adaptation en tension à l'adaptation en puissance.) Le signal ainsi obtenu est alors injecté directement dans le « lock in » type P. A. R. 124 amplifier se comportant comme un préamplificateur sélectif puis comme un détecteur synchrone donnant directement la tension efficace du signal de Hall. Un dispositif permet de prélever le signal après le préam-

plificateur pour l'analyser à l'aide d'un échantillonneur moyenneur P. A. R. type « waveform eductor » TDH 9. Le « lock in » et le « waveform eductor » sont commandés par une tension de référence à la fréquence de l'effet Hall mais de phase quelconque. Les mesures effectuées avec ce système de détection ont mis en évidence l'existence de phénomènes aléatoires que l'on a fait disparaître en faisant les mesures à potentiel de référence « flottant » à l'aide d'un transformateur d'isolement pour l'alimentation des appareils de génération de courant et de détection.

Tensions d'intermodulation. — Généralement, le mixage de la fréquence du courant et de celle du champ magnétique se produit au niveau du générateur ainsi qu'en toute

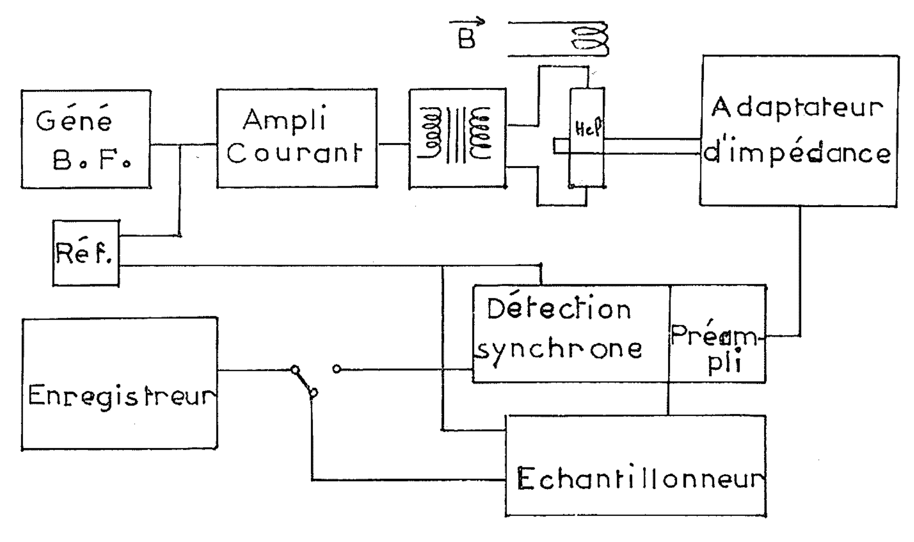


Fig. 3

autre partie du circuit susceptible de contenir un élément non linéaire. Ceci nous a conduit, à l'issue de nombreuses expériences à utiliser le moins possible l'amplificateur de tête du système de détection. Pour ce faire, le signal issu des sondes de Hall est injecté directement dans le P. A. R. 124 que nous réglons sur une gamme de faible sensibilité (1 mV pleine échelle). Dans ce cas et d'après les références du constructeur, la saturation de l'étage d'entrée n'apparaîtra que pour un signal de 2 V crête-crête. La tension de non-alignement de l'ordre de 100 à 200 mV se trouve suffisamment loin du seuil de saturation pour que l'on ne craigne pas de voir apparaître des tensions d'intermodulation dues à un dépassement de capacité du module d;entrée. Si l'on évite ainsi tout risque de saturation, il semble, en revanche, difficile de détecter un signal de l'ordre de quelques microvolts sur un appareil de sensibilité 1 mV à pleine échelle. L'utilisation d'un deuxième détecteur synchrone (P. A. R. HR 8) monté directement à la suite du P. A. R. 124 permet de travailler avec une sensibilité maximale de 1 μV sur ce deuxième détecteur qui ne peut plus être saturé sous l'action du non-alignement ou de la tension induite. En effet ces deux tensions parasites sont respectivement de l'ordre de 2 mV pour le 340 Hz et de 0,8 à 1,5 mV pour le 75 Hz à la sortie du filtre selectif ajustable du premier détecteur synchrone,

Remarquons encore que si le signal de Hall généré par la cellule a une fréquence constante et surtout la même phase pour toutes les valeurs du champ et du courant, il n'en est pas ainsi pour les diverses tensions d'intermodulation qui ont des phases variant avec leur localisation dans les diverss points du montage.

Il s'avère donc impératif de faire à chaque mesure un étalonnage très soigné de la phase à laquelle on détecte le signal de Hall à partir d'un zéro de phase qui peut être

— soit un solide de Hall de référence inséré en série dans le circuit d'alimentation de la cellule;

— soit un électrolyte de référence KCl pour lequel la tension de Hall est nulle.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS. — Elles sont préparées immédiatement avant leur utilisation dans une boîte à gants balayée continuellement par un courant d'azote U peu soluble dans l'eau et chimiquement inerte à la température des mesures (20°C). L'eau déminéralisée obtenue dans ces conditions a une résistivité de l'ordre de 20 MΩ/cm. On sort les cellules, convenablement obturées, de la boîte à gants au moment de faire la mesure.

RAPIDITÉ DE LA MESURE. — La figure 2 représente l'enregistrement de la variation de la température $\Delta\theta$ de la cellule, à l'aide des microthermocouples situés au niveau des sondes de Hall, en fonction du courant. Il indique que si la durée de la mesure excède 30 s, il faut faire intervenir un facteur correctif.

La figure 3 représente l'organigramme général du dispositif.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 888.

(2) *J. de Chim. Phys.*, 68, n° 2, 1971, p. 355.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Physique générale,
4, place Jussieu,
75320 Paris.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Potentiel standard du couple* Na (I)/Na (O) *dans l'eutectique* LiCl-KCl *à* 450 °C. Note (*) de Mlle **Hélène Pean**, MM. **Jean-Baptiste Lesourd** et **Yves Doucet**, transmise par M. Pierre Rouard.

Le potentiel standard du couple Na (I)/Na (O) dans l'eutectique LiCl-KCl à 450° a été trouvé égal à — 3,14 ± 0,08 V, par rapport à l'électrode standard de platine et dans l'échelle des fractions molaires. Un alliage plomb-sodium a servi d'électrode de sodium.

La suite de valeurs de potentiels standards la plus importante en milieu sel fondu a été obtenue dans l'eutectique LiCl-KCl, si l'on en croit la récente compilation de Plambeck ([1]). Plus récemment quelques autres potentiels d'électrodes ont été déterminés dans le même mélange [([2]) à ([9])]. Pourtant, sauf en ce qui concerne le lithium ([1]) et le calcium [([10]), ([11])] (pour ce dernier métal, les résultats sont peu sûrs), les potentiels d'électrodes d'alcalins ou d'alcalino-terreux n'ont pas été recherchés dans ce milieu, à notre connaissance; nous essayons ici de résoudre le problème dans le cas du sodium.

Le dispositif expérimental utilisé est, en ce qui concerne l'enveloppe de verre et son couvercle, le creuset contenant les sels, les entrées et les sorties de gaz, le tube à thermocouple, semblable à celui décrit précédemment ([2]). La cellule est maintenue à (450 ± 0,5)°C au moyen d'un four électrique cylindrique muni d'un régulateur de température (« Réglindex, Brion-Leroux ») agissant sur un enroulement primaire, et d'un relai régulateur (« D. A. T., M. E. C. I. ») agissant sur un enroulement secondaire. Les potentiels sont mesurés à l'aide d'un voltmètre à lampe (« GM 6 0120, Philips »). Les températures sont repérées à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel.

L'électrode de référence d'argent est analogue à l'électrode de référence de platine décrite précédemment ([2]); elle est contenue dans un tube de verre à base frittée où le chlorure d'argent est anodisé à l'aide d'un chronoampérostat « CEAMD 5 » avec comme cathode une contre-électrode ([2]). L'électrode de sodium est faite d'un alliage plomb-sodium contenant 50 % (en atomes) de sodium, alliage qui est préparé par mélange direct des composants. L'eutectique LiCl-KCl éventuellement additionné de NaCl, est préparé comme auparavant ([2]). Les dosages de métaux alcalins sont effectués par spectrophotométrie de flamme, tandis que le plomb de l'alliage est dosé par complexométrie; la quantité d'ion chlorure contenue dans les verres à base frittée est dosée par la méthode de Mohr ([2]).

Les valeurs mesurées de la f. é. m. E de la pile :

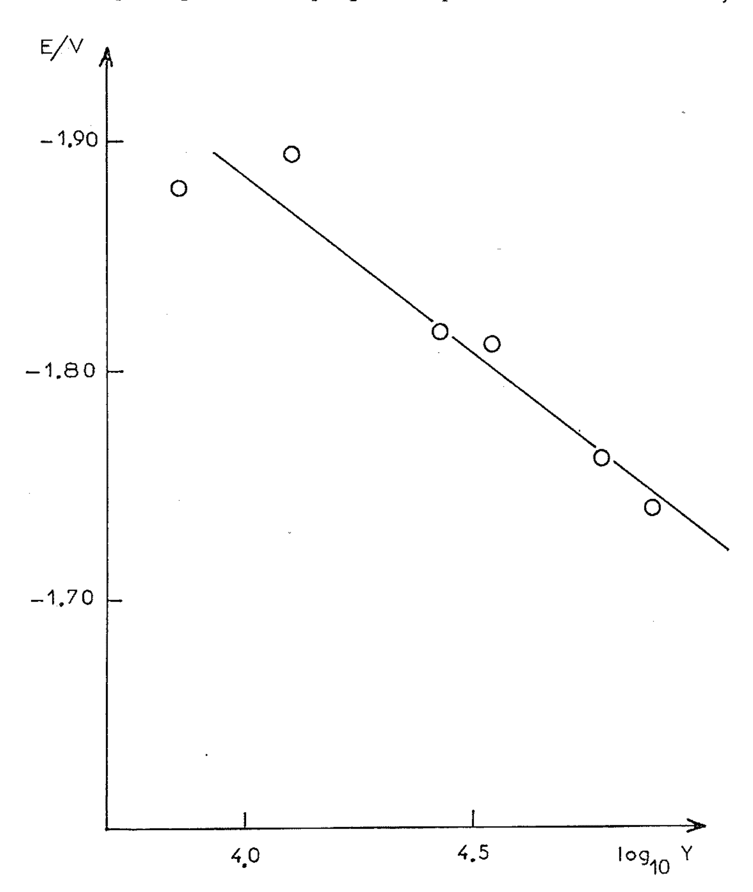
$$(-)\ \mathrm{Ag/AgCl-\underbrace{LiCl-KCl}_{Eutectique}//NaCl-\underbrace{LiCl-KCl}_{Eutectique}/Na-Pb}\ (+)$$

sont représentées graphiquement (*voir* figure) en fonction de log Y, où $Y = x_{NaCl}/(x_{AgCl}a_{Na})$: les activités de NaCl et AgCl sont ici assimilées à leurs fractions molaires x_{NaCl} et x_{AgCl} les solutions étant diluées; d'autre part, la fraction molaire du sodium dans l'alliage est 0,32 ± 0,02, c'est-à-dire plus faible que celle introduite; ceci est attribué à une solubilité du sodium dans l'eutectique de l'ordre de 10^{-2} atome/mole à 450°C, vérifiée par dosage. L'activité a_{Na} correspondante est, d'après les données de Hauffe et Vierk ([12]), $3{,}53.10^{-3}$ (référence Na pur et pour une solution Na-Pb régulière). Le détail des valeurs expérimentales de x_{NaCl} et x_{AgCl} a été donné par ailleurs [([13]), ([14])].

Le graphe montre que le système suit la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \operatorname{Log} Y, \qquad \text{avec} \quad E_0 = (-3{,}14 \pm 0{,}08)\ \mathrm{V},$$

échelle fraction molaire, et par rapport à l'électrode standard de platine. La pente de la droite expérimentale (*voir* figure) est 0,154 ± 0,075 V pour des logarithmes décimaux en abscisse, alors que la pente théorique pour un processus monovalent est 0,143.



L'erreur sur E_0 est forte; en effet, la réactivité du sodium, même allié au plomb, pose des problèmes expérimentaux, qui se traduisent notamment par l'attaque du verre. D'autre part, le potentiel standard du sodium ainsi déterminé est proche de celui du lithium ([1]), mais l'effet d'électrode mixte devrait être faible si l'on en croit le dosage du lithium dans l'alliage, ce métal y apparaissant en faible quantité.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

([1]) J. A. Plambeck, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 1970, p. 77.
([2]) J. B. Lesourd et J. A. Plambeck, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3387.
([3]) K. E. Johnson et J. R. Mackenzie, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1697.
([4]) F. G. Bodewig et J. A. Plambeck, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 607.

(5) F. G. Bodewig et J. A. Plambeck, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 618.
(6) Y. Hoshino et J. A. Plambeck, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 685.
(7) T. Folkman et J. A. Plambeck, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 3911.
(8) J. M. Shafir et J. A. Plambeck, *Can. J. Chem.*, 51, 1972, p. 1693.
(9) J. M. Shafir et J. A. Plambeck, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 18.
(10) S. M. Selis et L. P. Mc Ginnis, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 134.
(11) R. E. Panzer, *Electrochem. Technol.*, 2, 1964, p. 10.
(12) K. Hauffe et A. L. Vierk, *Z. für Electrochemie*, 53, 1949, p. 141.
(13) H. Pean, *Rapport de stage de D. E. A.*, Université de Provence, Marseille, 1973.
(14) H. Pean et J. B. Lesourd, Communication, *Third Int. Conf. on Chem. Thermodynamics*, Baden, 1973.

Laboratoire de Thermodynamique
associé au C. N. R. S.,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13013 *Marseille.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Extension de la théorie des vitesses absolues de réaction aux décompositions exothermiques des solides.* Note (*) de M. **Michel-Louis Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

Considérons une réaction de décomposition exothermique d'un solide S donnant des gaz selon un processus élémentaire : $S \rightarrow$ Gaz ($\Delta H \ll 0$).

Utilisant la méthode décrite par S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring [1] pour une réaction hétérogène gaz-solide et considérant la surface du solide comme le seul réactif, on admettra que les molécules S de la surface (état initial) sont en équilibre dans cette surface avec le complexe activé S*, qui peut être assimilé à une molécule adsorbée. Si l'on admet de plus que les produits gazeux formés ne sont pas adsorbés sur cette surface, on peut écrire, selon la théorie des vitesses absolues de réaction

$$S \rightleftarrows S^* \rightarrow \text{Gaz}.$$

Utilisant le postulat de cette théorie, la constante d'équilibre K* s'exprime par $K^* = C_s^*/C_s$ (C_s étant la concentration superficielle en molécules de S par unité d'aire et C_s^* la concentration superficielle en complexes activés S* par unité d'aire).

Ces concentrations peuvent être exprimées en termes de fonction de partition de S (F_s) et de S* (F*) respectivement. Soit ν la fréquence de vibration correspondant à la liaison la plus fragile du complexe dont la rupture fera évoluer celui-ci vers l'état final (gaz). Si l'on fait apparaître la fonction de partition de vibration correspondante [2], en posant $F^* = F_* (k\,T/h\,\nu)$ (où k est la constante de Boltzman, h la constante de Planck et T la température absolue dans la surface), on a

$$K^* = \frac{C_s^*}{C_s} = \frac{F_*}{F_s}\,\frac{k\,T}{h\,\nu}\,e^{-E_0/RT}$$

(E_0 étant l'énergie au zéro absolu du complexe activé).

La vitesse de décomposition du complexe, c'est-à-dire la vitesse de la réaction de décomposition exothermique du solide s'écrira alors

$$V = \nu\,C_s^* = \frac{F_*}{F_s}\,\frac{k\,T}{h\,\nu}\,(e^{-E_0/RT})\,C_s.$$

La mobilité du complexe activé S* étant faible de même que celle des molécules S, leur fonction de partition peut être prise égale approximativement à l'unité. Il vient alors

$$V = \nu\,C_s^* = \frac{k\,T}{h}\,(e^{-E_0/RT})\,C_s.$$

Soit par exemple $E_0 = 10\,000\ \text{cal.mole}^{-1}$, l'énergie d'activation d'une telle réaction on obtient à T = 300 K :

$$V = 5{,}3.10^{-4}\,\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.$$

La décomposition rapide d'un solide en gaz s'accompagnant d'une régression de l'interface réactionnelle, on pourra exprimer la vitesse de réaction linéaire V_l à partir de la masse molaire $\mathcal{M}$ du solide et de sa densité ρ_s.

Si le solide S est un corps pur à la densité cristalline, $C_s \mathcal{M}/\rho_s$ représente l'épaisseur d'une couche monomoléculaire du solide S.

Dans l'exemple précédent, si l'on pose $\mathcal{M} = 100$ g et $\rho_s = 1$ g.cm^{-3}, on obtient

$$V_l = 5,3.10^{-2}\,\text{cm.s}^{-1}.$$

Si l'on fait varier l'énergie d'activation de la réaction entre 11 000 et 7 000 cal.mole^{-1}, toutes choses égales par ailleurs, les vitesses V et V_l varient respectivement comme suit :

$$11\,000 < E_{\text{Act}} < 7\,000\,\text{cal.mole}^{-1},$$
$$10^{-4} < V < 10^{-1}\,\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1},$$
$$10^{-2} < V_l < 10^{+1}\,\text{cm.s}^{-1}.$$

Les vitesses linéaires obtenues sont de l'ordre de grandeur des vitesses de déflagration de solides observées dans la pratique (3).

La théorie des vitesses absolues de réaction permet ainsi de prévoir les vitesses de déflagration des solides explosifs. Toutefois, le modèle dont on est parti est très simplifié et, dans la pratique, le calcul semi-théorique de la vitesse de décomposition (l'énergie d'activation restant toujours empirique) reste subordonné à la connaissance :

— de la structure de la zone de réaction, et

— du mécanisme réel de la réaction (décomposition préalable du solide, adsorption des gaz primaires, adsorption des produits, etc.).

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring, *The theory of rate processes*, Mc Graw Hill, 1941.
(2) K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Mc Graw Hill, 1950.
(3) C. A. Rodenberger, H. Miles et L. Sawyer, *A. I. A. A. Journal*, 10, n° 9, septembre 1972, p. 1151.

Groupe de Recherche
de Chimie physique de la Combustion,
E. R. A. n° 160 *au C. N. R. S.,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la nature et du* pH *du milieu électrolyte support sur le comportement de la réaction d'oxydoréduction du tungstène au sein de l'anion dodécatungstosilicique.* Note (*) de Mmes **Anne-Marie Baticle**, **Annick Mercier**, MM. **Francis Perdu**, **Jean-Lou Sculfort** et **Pierre Vennereau**, transmise par M. Georges Champetier.

Lors de la première étape de réduction de l'acide dodécatungstosilicique, la nature et le pH du milieu support influencent fortement les paramètres cinétiques. Des associations entre les espèces électroactives et les ions du support interviennent et modifient les prévisions théoriques concernant les variations avec le pH du potentiel de demi-réduction et du transfert de charges. Par contre, la nature du milieu n'agit pas sur les coefficients de transfert qui restent très dissymétriques.

La méthode de l'impédance faradique a été utilisée et un calcul décrit précédemment ([1]) a permis la détermination simultanée, avec une précision acceptable, de tous les éléments du modèle électrique associé à l'électrode en présence du système redox.

La première étape de réduction (mettant en jeu un électron) de l'acide dodécatungstosilicique, de formule $Si(W_3O_{10})_4H_4$, a été étudiée sur électrode métallique inattaquable, en l'occurence une sphère d'or. La concentration globale en espèces réagissantes est $\gamma = 5.10^{-3}$ M/l.

Les milieux supports ont été des mélanges de molarité totale constante et de pH variables, mais restant très acides, compte tenu du domaine de stabilité de l'hétéropolyanion. Deux types de solutions ont été choisis :

— mélanges d'acide sulfurique et de sulfate de sodium de molarité totale constante et égale à 0,95 M/l;

— mélanges d'acide perchlorique et de perchlorate de sodium de molarité totale constante et égale à 1 M/l.

L'introduction progressive des cations Na^+, nécessaire pour garder un milieu de force ionique élevée et un pouvoir tampon convenable, a permis de faire varier le pH du milieu sulfate de 0,2 à 2 alors que nous n'avons pu dépasser pH 1 en milieu perchlorate sans perturber le pouvoir tampon du support.

Les potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode à sulfate mercureux, sulfate de potassium saturé, notée E. S. M., séparée de la cellule par deux compartiments intermédiaires. Les potentiels de jonctions liquides ainsi introduits, ont été mesurés et les valeurs expérimentales ont été corrigées.

La méthode de coulométrie dérivée ([2]) a permis de déterminer le potentiel E_m correspondant à la demi-réduction des espèces réagissantes, pour chaque milieu.

L'exploitation des mesures d'impédances permet le calcul des paramètres cinétiques, résistance de transfert apparente R_T et terme de diffusion de l'impédance de Warburg σ, dans chaque milieu, pour chaque valeur de pH, aux potentiels d'équilibre de l'électrode, correspondant à l'équation de Nernst, que nous avons choisis.

On observe une augmentation de la valeur du potentiel E_m avec le pH dans chacun des milieux (courbes *a* et *b*).

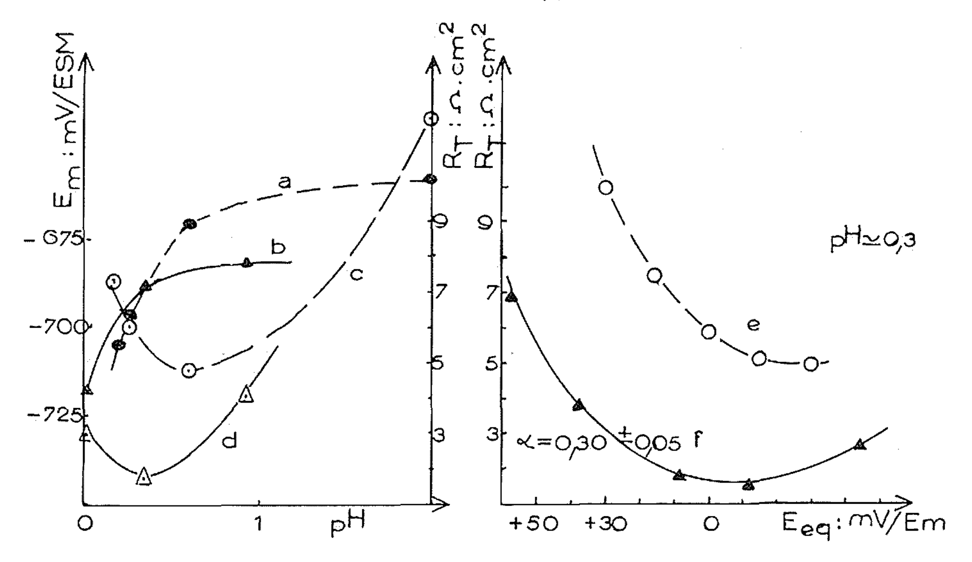
Ces résultats sont en accord avec les observations de Varga (3) concernant la variation anormale du potentiel de demi-vague polarographique $E_{1/2}$ en milieu sulfate, pour des pH inférieurs à l'unité.

La comparaison des courbes *a* et *b* permet d'écrire :

— la nature de l'anion du support a peu d'influence sur le phénomène;

— le décalage existant entre les courbes peut être dû à la différence de force ionique entre les deux milieux, la plus faible correspondant aux solutions contenant des ions ClO_4^- ;

— la variation de E_m semble en relation avec la concentration en ions Na^+. Mais dans les milieux tampon acétate de sodium de force ionique inférieure aux nôtres, Hervé (4) n'observe rien d'analogue en ce qui concerne $E_{1/2}$.



Variations du potentiel de demi-réduction, E_m, avec le pH :
Courbe *a* : en milieu sulfate;
» *b* : en milieu perchlorate.

Variations des résistances de transfert apparentes R_T, avec le pH (pour le potentiel E_m) :
Courbe *c* : en milieu sulfate;
» *d* : en milieu perchlorate.

Variations des résistances de transfert apparentes R_T, avec le potentiel d'équilibre E_{eq} (pour un même pH) :
Courbe *e* : en milieu sulfate;
» *f* : en milieu perchlorate.

Il faut donc penser que cet effet est lié à des propriétés spécifiques de l'hétéropolyanion qui dans ces milieux très acides peut former des associations préférentielles avec certains ions du support.

Les résistances de transfert apparentes R_T calculées sont reportées dans les courbes *c*, *d*, *e* et *f*.

La nature du milieu support ne semble pas influer sur la forme des courbes puisque R_T passe par un minimum dans les deux cas. Néanmoins, si la réaction de transfert de charges est l'étape déterminant la vitesse, cette dernière est plus rapide en milieu perchlorate pour un pH donné.

Si l'on fixe le pH, on peut observer les variations de R_T en fonction du potentiel d'équilibre de l'électrode (courbes *e* et *f*). La résistance de transfert apparente décroît, quand le potentiel d'équilibre devient plus négatif. Le coefficient de transfert anodique calculé dans ces deux milieux est trouvé : $\alpha \simeq 0,3$, cette valeur restant indépendante de la nature et du pH du milieu.

La variation de R_T, avec le pH, ne peut être expliquée que si l'on tient compte de l'existence d'un frein cinétique supplémentaire intervenant, dans la résistance mesurée, en série avec la résistance de transfert de charges propre de la réaction.

D'autre part, il est nécessaire de faire intervenir la nature du support et les interactions possibles entre l'électrode et les espèces électroactives pour expliquer la variation de R_T avec le potentiel.

Aucun effet particulier n'étant observé sur les paramètres de couche double on ne doit tenir compte que des réactions introduisant dans le modèle électrique des termes résistifs sans relaxation, ce qui impose une vitesse très rapide des réactions considérées. Ceci est confirmée par le fait que les impédances de diffusion mesurées expérimentalement, suivent les lois de concentration. D'autre part, ces réactions ne doivent pas faire intervenir de modifications de la surface réactionnelle de l'électrode puisque l'on a montré que celle-ci restait égale à la surface géométrique.

Quelques hypothèses sont envisagées, pour le mécanisme réactionnel :

— réactions chimiques homogènes associées de vitesse très grande faisant intervenir les associations entre espèces électroactives et les protons du solvant;

— adsorption sur l'électrode de certaines espèces réagissantes.

Cette étude montre l'influence de la nature et du pH du milieu support sur le modèle réactionnel de la première étape de réduction de l'acide dodécatungstosilicique. Le comportement observé semble en relation avec l'existence d'associations entre les espèces réagissantes et les ions du support et avec les modifications de la structure de l'interphase.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(¹) A. M. BATICLE, P. LEMASSON, F. PERDU et P. VENNEREAU, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1144.
(²) E. LEVART, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 267.
(³) G. M. VARGA, *Thèse*, Georgetown University, 1967, Chemistry (Inorganic), nº 68-12, 813, University microfilms, Ann Arbor, Michigan.
(⁴) G. HERVÉ, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 219.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

MAGNÉTOCHIMIE. — *Évolution des propriétés magnétiques d'une phase mésomorphe lors d'une transition smectique A-nématique. Étude de deux exemples.* Note (*) de

M. **Francis Hardouin**, Mme **Marie-France Achard** et M. **Henry Gasparoux**,

transmise parM. Adolphe Pacault.

Nous étudions les propriétés magnétiques de deux matériaux (le *p*-cyanobenzilidine de *p'*-octyl-oxyaniline et le *p*-octyl-oxy-benzoate de *p'*-pentyl-benzène) pouvant tous deux présenter une phase smectique A ou une phase nématique suivant le domaine de température choisi. Une différence de comportement à la température de transition smectique A-nématique est mise en évidence.

Le premier matériau étudié (CBOOA) a fait récemment l'objet de travaux originaux relatifs à l'étude de l'instabilité des couches en phase smectique A (1) et à la détermination des constantes élastiques en phase nématique (2); l'une des études (2) a, en particulier, permis d'établir que la transition smectique A-nématique caractérisant ce matériau est

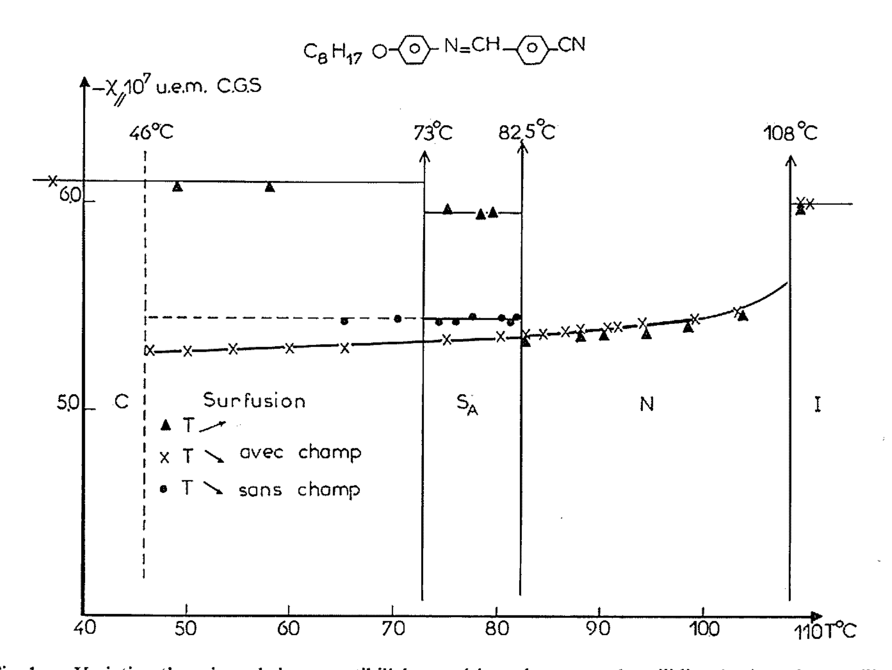


Fig. 1. — Variation thermique de la susceptibilité magnétique du *p*-cyano-benzilidine de *p'*-octyl-oxyaniline.

du second ordre, et qu'elle est décrite par des exposants critiques conformes aux précisions théoriques de De Gennes (3).

Propriétés magnétiques du *p*-cyanobenzilidine-*p*-octyl-oxyaniline (CBOOA). — Les techniques de mesure de la susceptibilité magnétique (noté $\chi_{||}$: susceptibilité dans une direction parallèle au champ magnétique) et la détermination de l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ sont identiques à celles que nous avons déjà décrites à propos de l'étude des nématiques [(4), (5)].

Nous avons représenté sur la figure 1 les valeurs de $\chi_{\parallel}$ dans un domaine de température suffisamment vaste pour couvrir successivement les phases solide, smectique, nématique et enfin isotrope. On constate sur cette courbe que la présence du champ magnétique qui reste appliqué lorsque la température décroît, permet d'obtenir une phase smectique très bien ordonnée (totalement transparente) et présentant un important domaine de surfusion. Lorsque le refroidissement a lieu en l'absence de champ magnétique, il y a vraisemblablement apparition de défauts lors de la transition nématique-smectique A qui sont responsables de la légère augmentation de $|\chi_{\parallel}|$ au moment de la transition. Enfin,

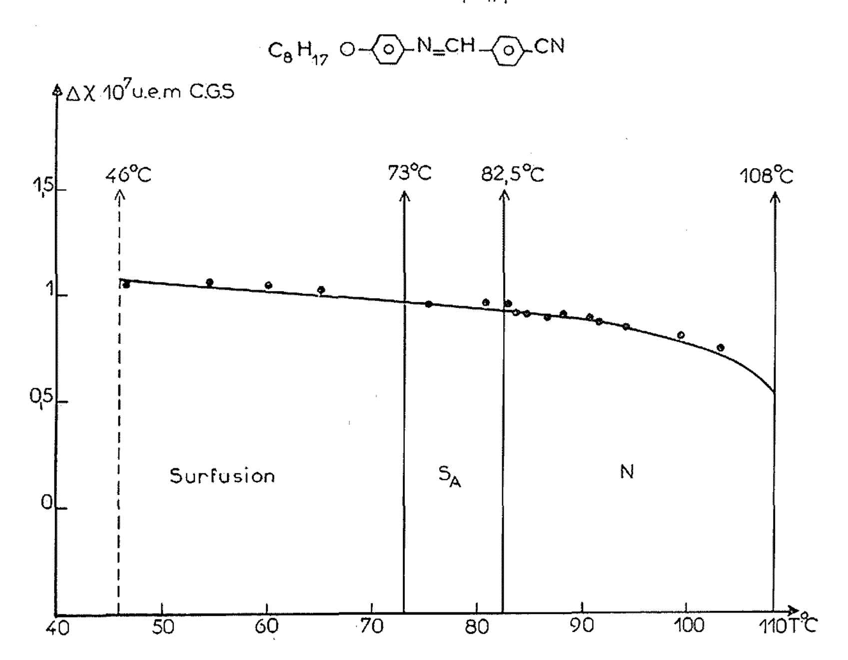


Fig. 2. — Variation thermique de l'anisotropie magnétique du *p*-cyano-benzilidine de *p'*-octyl-oxyaniline.

après avoir mesuré la susceptibilité magnétique du solide, si on observe la variation de $\chi_{\parallel}$ lorsque la température augmente, on constate que l'ordre dans la phase smectique n'est jamais bon et il faut attendre la transition $S_A \rightarrow N$ pour observer une orientation du milieu sous l'action du champ.

A partir de la courbe de la figure 1 obtenue lors du refroidissement en présence du champ, nous avons pu établir (*fig.* 2) la courbe donnant l'anisotropie magnétique ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$) du milieu. Nous rappelons que $\Delta\chi$ est une grandeur macroscopique proportionnelle au paramètre d'ordre du milieu [(4), (5)]. On constate que lors du refroisissement du matériau à partir de l'état liquide, le paramètre d'ordre augmente lorsque la température diminue et qu'on passe de l'état nématique à l'état smectique. L'absence de discontinuité lors de la transition $N \rightarrow S_A$ est en bon accord avec le fait que cette transition est du second ordre.

Propriétés magnétiques du *p*-octyl-oxybenzoate de *p'*-pentylbenzène. — Le domaine smectique A est très réduit (56,2-57°C) mais peut être considérablement étendu lors d'une surfusion. Dans nos expériences ce matériau présente une phase smectique A entre 44

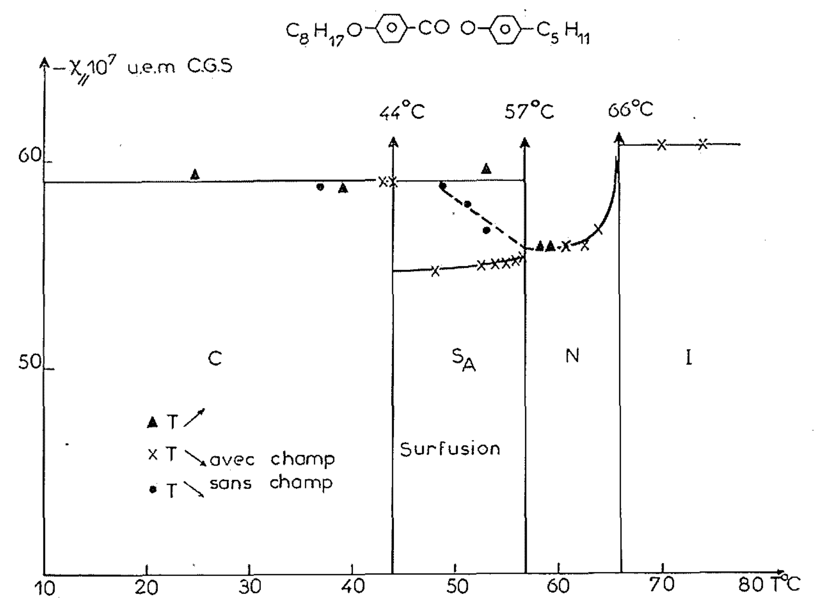


Fig. 3. — Variation thermique de la susceptibilité magnétique du *p*-octyl-oxy-benzoate de *p'*-pentyl-benzène.

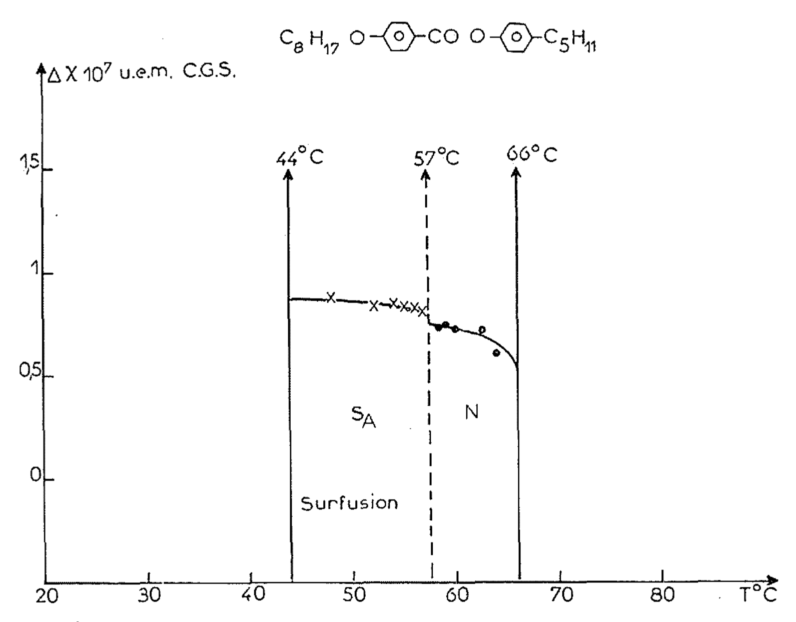


Fig. 4. — Variation thermique de l'anisotropie magnétique du *p*-octyl-oxy-benzoate de *p'*-pentyl-benzène.

et 57°C ([6]). La même étude que précédemment a été réalisée et les variations de $\chi_{\parallel}$ (*fig.* 3) et de $\Delta\chi$ (*fig.* 4) en fonction de la température ont été déterminées. Il faut préciser que la courbe $\chi_{\parallel} = f(\mathrm{T})$ relative au domaine nématique est obtenue avec une excellente reproductibilité, que l'étude soit conduite en montée ou en décroissance de température, on peut

donc affirmer que contrairement au cas précédent, on note ici une discontinuité de la courbe $\chi_{\parallel} = f(T)$ lors de la transition nématique → smectique, même lorsque le champ reste appliqué durant toute la période de refroidissement de l'échantillon. Cette discontinuité se retrouve sur la courbe $\Delta\chi = f(T)$ et constitue un argument en faveur d'une transition smectique → nématique du premier ordre, résultat déjà mis en évidence par d'autres méthodes lors de l'étude d'autres composés (7).

Nous avons montré que l'analyse de la variation des propriétés magnétiques d'une phase smectique était, moyennant certaines précautions (refroidissement en présence du champ) un bon moyen de suivre l'évolution du paramètre d'ordre du milieu en fonction de la température. L'examen de la courbe $\Delta\chi = f(T)$ à la transition smectique-nématique fournit une indication sur le type de transition régissant ce changement de phase. D'autres mesures actuellement en cours permettront d'étendre à d'autres smectiques (smectiques A, B ou C) ces premiers résultats.

M. J. C. Dubois nous a fourni les échantillons étudiés ici, et M. J. Prost a discuté avec nous de l'interprétation de ces mesures.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

(1) M. Delaye, R. I. Ribotta et G. Durand, *Phys. Lett.*, 44 A, n° 2, 1973, p. 139.
(2) L. Cheung, R. B. Meyer et H. Gruler, Communication privée.
(3) P. G. de Gennes, *Sol. State Comm.*, 10, 1972, p. 753.
(4) H. Gasparoux, B. Regaya et J. Prost, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1168.
(5) H. Gasparoux et J. Prost, *J. Phys.*, 32, 1971, p. 953.
(6) J. Billard, Communication privée.
(7) J. W. Doane, R. S. Parker, B. Cvikl, D. L. Johnson et D. L. Fishel, *Phys. Rev. Lett.*, 28, n° 26, 1972, p. 1694.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la polymérisation radicalaire de l'acétoxy-*1 *butadiène*-1,3. Note (*) de MM. **Guy Levesque** et **Jean-Claude Gressier**, présentée par M. Henri Normant.

La polymérisation radicalaire de l'acétoxy-1 butadiène en solution ou en masse conduit à des homopolymères de masse molaire faible contenant 80 % de motifs-1.4. Des copolymères de masse molaire élevée peuvent être obtenus notamment avec le styrène et le méthacrylate de méthyle. La réactivité en copolymérisation de l'acétoxy-1 butadiène se révèle être comparable à celle de l'isoprène et du butadiène.

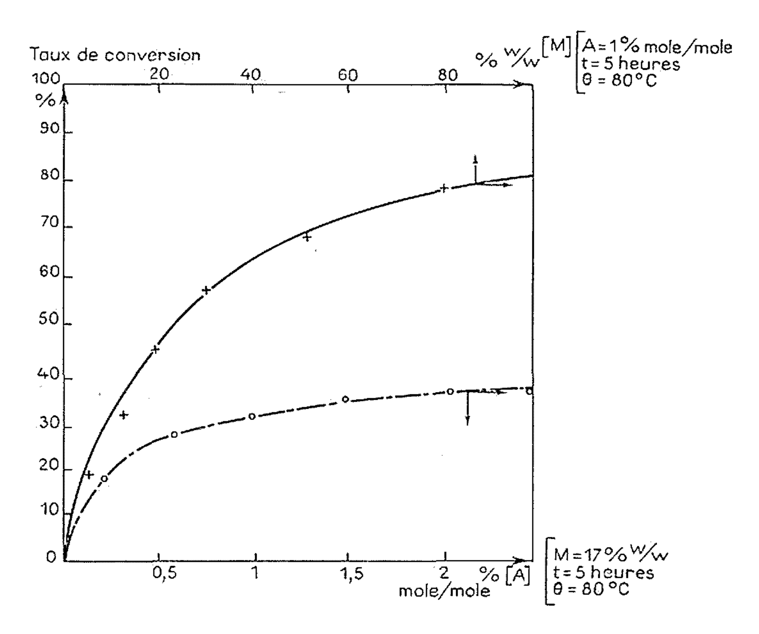
Une étude précédente nous a permis de préparer différents types de macromolécules polyfonctionnelles plus ou moins insaturées; en particulier des polyalcools et leurs dérivés peuvent être obtenus par hydroboration-oxydation des polyalcadiènes ([1]). Nous avons recherché les possibilités d'étendre la gamme des structures accessibles en étudiant la polymérisation et la copolymérisation des diènes porteurs de groupes fonctionnels. A côté des diènamines qui polymérisent peu ou mal ([2]), nous nous sommes intéressés aux acétoxy-1 et -2 butadiènes qui n'ont été étudiés dans ce sens que sur un mélange à 30 % d'isomère -1, résultant de l'addition de l'acide acétique sur le vinylacétylène ([3]); en outre seule la copolymérisation de ce mélange a été étudiée, la structure du motif étant déduite des spectres infrarouges des copolymères. Cette Note décrit les résultats obtenus dans l'étude de la polymérisation et de la copolymérisation radicalaires de l'acétoxy-1 butadiène (Ac-B-1).

Le monomère est préparé à partir du crotonaldéhyde par action soit de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium anhydre ([4]), soit de l'acétate d'isopropényle en présence d'acétate de cuivre et d'acide paratoluène sulfonique ([5]). Le monomère obtenu contient respectivement 60 et 90 % d'isomère *trans* selon la méthode retenue. Les isomères *cis* et *trans* peuvent être séparés par chromatographie préparative en phase vapeur (CPV) sur colonne garnie de graisse silicone à 15 % sur chromosorb. L'attribution des structures *cis* et *trans* est fondée sur les temps de rétention en CPV (t. *cis* < t. *trans*) et sur la position en résonance magnétique nucléaire (RMN) du multiplet donné par l'hydrogène porté par le carbone 1 qui apparaît respectivement à $\delta = 7{,}05.10^{-6}$ (*cis*) et $\delta = 7{,}34.10^{-6}$ (*trans*) par rapport au tétraméthylsilane en solution dans CCl_4. Ces résultats sont aussi conformes à la valeur des constantes de couplage avec les hydrogènes portés en 2. Après avoir constaté que la polymérisation était identique quel que soit le mélange employé, nous avons utilisé surtout celui à 90 % de *trans*, plus facile à obtenir pur.

Les conditions de la polymérisation radicalaire de l'acétoxy-1 butadiène ont été étudiées en masse et en solution benzénique sous azote, l'amorceur étant le peroxyde de benzoyle ou l'azo-bis-isobutyronitrile. Nous avons réalisé l'étude des différents paramètres : le taux de conversion croît avec les concentrations en monomère ou en amorceur (*fig.*) ainsi que par élévation de température. Ainsi la polymérisation en masse à 95°C avec 1 % (mole/mole) d'amorceur conduit en 5 h à un rendement de 80 % en polymère. Les homopolymères obtenus sont purifiés par dissolution/précipitation dans le couple chloroforme/hexane et séchés sous vide jusqu'à poids constant. Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M}_n$, tonométrie dans le benzène) sont comprises entre 2 000 et 5 000. Tous les échantillons préparés sont solubles dans les hydrocarbures aromatiques et les solvants

chlorés, peu solubles dans l'acétone, le méthanol et le tétrahydrofuranne, insolubles dans les alcanes. Les valeurs faibles des masses molaires semblent attribuables à des réactions de transfert de chaîne au monomère que nous essayons de mesurer par une étude cinétique en cours de réalisation.

La structure de l'homopolymère a été déterminée par spectrographie infrarouge et RMN et par comparaison avec les mêmes données pour l'acétoxy-2 pentène-3 (modèle de l'enchaînement -1.4) et l'acétoxy-1 méthyl-3 butène-1 (modèle de l'enchaînement -3.4)



Influence des concentrations en amorceur (A) et monomère (M) sur les taux de conversion.

Amorceur = Peroxyde de benzoyle.

Solvant = Benzène.

(tableau I). Le modèle de motif -1.4 présente en RMN un massif complexe entre $\delta = 4{,}9$ et $6{,}1.10^{-6}$ dû aux protons des carbones 2, 3 et 4, alors que le modèle de motif -3.4 est caractérisé par le multiplet du proton porté par le carbone 1 à $\delta = 7{,}1.10^{-6}$. Pour le polymère, l'étude infrarouge démontre l'absence du motif -1.2 : pas d'absorption notable à 3 000-3 100 et 900 cm^{-1}, bande très peu intense à 1 675 cm^{-1} de double liaison disubstituée symétriquement. Compte tenu de ce résultat, l'ensemble des spectres de RMN met en évidence une composition sensiblement constante correspondant, d'après l'étude des modèles, à 80 % de polymère -1.4 et 20 % de polymère -3.4. La présence d'une bande d'intensité moyenne à 970 cm^{-1} et l'absence d'absorption à 1 400 et vers 725 cm^{-1} indiquent une prédominance de doubles liaisons *trans* ([6]). La permanence de ce résultat semble correspondre à la plus grande contribution de la forme mésomère A par rapport à la forme B du macroradical (tableau I), ce qui est en accord avec une stabilisation plus grande de A par contribution du substituant oxygéné.

La présence simultanée, dans le polymère, de groupements acétates d'alcool et d'énol est confirmée chimiquement par la réticulation spontanée du polymère lors de l'hydrolyse acide ou basique. En milieu acide la formation de ponts peut provenir de l'acétalisation de quelques groupes aldéhydes par les hydroxyles des autres molécules; en milieu basique le même résultat peut être dû à une aldolisation intermoléculaire.

Nous avons étudié la copolymérisation radicalaire en solution benzénique de l'acétoxy-1 butadiène avec différents monomères vinyliques et acryliques; avec le styrène (St.) et le méthacrylate de méthyle (MMA.) la copolymérisation est rapide et des rendements élevés peuvent être atteints en quelques heures à 80°C; les masses molaires des copolymères sont couramment supérieures à 50 000. Avec l'acrylonitrile (AN) le copoly-

TABLEAU I

Polymérisation de l'acétoxy-1 butadiène

(AcO : CH_3—CO—O)

Monomère	AcO–CH=CH–CH=CH_2 (trans) ; AcO–CH=CH–CH=CH_2 (cis)
Centre actif	∿ CH_2–CH=CH–ĊH(OAc) ↔ ∿ CH_2–ĊH–CH=CH(OAc) (A) (B)
Polymère	∿ CH(OAc)–CH=CH–CH_2 ∿ (1,4) ; ∿ CH_2–CH(–CH=CH–OAc) ∿ (3,4)
Modèles	CH_3–CH(OAc)–CH=CH–CH_3 ; CH_3–CH(–CH=CH–OAc)–CH_3

TABLEAU II

Facteurs et paramètres de réactivité

Comonomère	r_1 Acetoxy-1-But.	r_2 Comonomère	e	Q
St.	2,5 ± 0,4 (2,4)*	0,32 ± 0,04 (0,30)*	−1,2	3,5
M M A	0,64 ± 0,04 (1,20)*	0,17 ± 0,02 (0,35)*	(−0,26)*	(2,05)*
A V	8 ± 1	0,04 ± 0,01	≈ −1,1	–
A N	0,08 ± 0,02	0,05 ± 0,02	≈ −1,2	–

(*) Valeurs données pour le mélange à 30 % d'isomère 1 ([3]).

mère précipite partiellement; enfin l'acétate de vinyle (AV) copolymérise très mal en donnant un produit semi-liquide avec un rendement faible. Les rapports de réactivité calculés selon la méthode de Fineman et Ross ([7]), à partir des compositions mesurées par RMN des copolymères obtenus à de faibles taux de conversion sont rassemblés dans le tableau II sur lequel figurent également les paramètres e et Q calculés pour l'acétoxy-1 butadiène à partir des rapports r_1, r_2 pour St. et MMA. La forte tendance à l'alternance constatée pour le couple Ac-B-1/AN ($r_1 r_2 = 0{,}004$) permet seulement de calculer e, l'erreur sur Q devenant très importante. Enfin les rapports r_1, r_2 pour le couple AcB-1/AV sont donnés à titre indicatif, les rendements et les $\overline{DP}_n$ faibles obtenus laissant présager des réactions secondaires importantes (transfert de chaîne et réactions de Diels-Alder notamment).

Les valeurs obtenues pour les paramètres e (— 1,2) et Q (3,5) de l'AcB-1 sont voisines de celles admises communément pour le butadiène (— 1,05 et 2,39) et l'isoprène (— 1,22 et 3,33) ([8]), mais diffèrent notablement des valeurs données par Makarov et coll. ([3]) pour le mélange à 30 % d'isomère -1 (— 0,26 et 2,05). Nos résultats étant en accord avec les perturbations généralement faibles admises pour un substituant acétoxyle,

nous pensons que l'important écart observé pourrait être dû à une polymérisation préférentielle de l'isomère -2 dans le mélange; les résultats mesurés par Makarov et coll. seraient alors plus proches de ceux de l'acétoxy-2 butadiène. Une étude similaire sur ce monomère permettra sans doute d'en préciser le comportement vis-à-vis de la polymérisation radicalaire.

En conclusion, l'acétoxy-1 butadiène semble particulièrement intéressant en copolymérisation, sa réactivité étant du même ordre que celle de l'isoprène et du butadiène; il permet d'introduire à la fois une insaturation et un groupement acétate dans un copolymère tout en atteignant des masses molaires du domaine des polymères industriels.

(*) Séance du 25 juin 1973.

(1) G. LEVESQUE et C. PINAZZI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1008.
(2) J. P. BUSNEL, C. M. BRUNEAU et G. LEVESQUE, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973 (à paraître).
(3) C. A. MAKAROV, L. N. VOROBIOV, G. M. TOMACHEVSKA, A. F. NIKOLAIEV et A. A. PETROV, *Vysokomol. Soedin*, série B, 13, 1971, p. 222.
(4) P. Y. BLANC, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1.
(5) H. J. HAGEMEYER et D. C. HULL, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2920.
(6) D. REYX, *Thèse*, Le Mans, 1970, et références citées.
(7) M. FINEMAN et S. D. ROSS, *J. Polymer. Sc.*, 5, 1950, p. 259.
(8) G. E. HAM, *Copolymérisation*, Interscience, 1964.

Laboratoire
de Chimie organique et macromoléculaire,
École Nationale Polytechnique,
Alger,
Algérie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Surface spécifique des produits de décomposition des isomères α des acides silicomolybdiques.* Note (*) de M. **Paul Rabette** et Mme **Danièle Olivier** [1], transmise par M. Georges Champetier.

La surface spécifique des produits de décomposition de l'acide silicomolybdique $SiMo_{12}O_{40}H_4$ et des acides réduits $SiMo_{12}O_{40}H_6$ et $SiMo_{12}O_{40}H_8$ est mesurée en méthode dynamique avec l'argon comme adsorbat. Elle est maximale à la température de décomposition, varie peu suivant la nature de l'acide (environ 10 m²/g) et diminue pour des vitesses de chauffage supérieures à 29°C/h.

L'acide silicomolybdique $SiMo_{12}O_{40}H_4$ (O α) et les acides réduits à deux électrons $SiMo_{12}O_{40}H_6$ (II α) et à quatre électrons $SiMo_{12}O_{40}H_8$ (IV α) sont décomposés sous vide de 10^{-5} Torr. Nous appellerons dans ce travail O α, II α et IV α les oxydes obtenus par décomposition des acides correspondants.

1. Conditions expérimentales. — Les mesures de surface sont obtenues sur un sorptomètre « Perkin-Elmer 212 ». La technique de mesure utilisée est celle du flux continu dont le procédé a été décrit par Nilsen et Eggersten [2].

Les échantillons sont déshydratés *in situ* dans la cellule de mesure, à des vitesses de chauffage variant entre 3 et 50°C/h, suivi de paliers de température de 12 ou 24 h, sous vide de 10^{-5} Torr.

Les calculs de la surface spécifique sont effectués à l'aide de l'équation B. E. T. [3].

Nous avons utilisé un domaine de pression relative de l'adsorbat variant entre 0,1 et 0,25. Nous avons choisi l'argon comme adsorbat après avoir constaté une désorption incomplète dans le cas de l'azote, due vraisemblablement à des phénomènes de capillarité dans les pores du solide.

Des mesures de surface effectuées sur un appareil B. E. T. classique sur quatre de nos échantillons utilisant l'azote comme adsorbat ont montré que l'équilibre pour la première pression relative était long à atteindre (environ 15 mn) ce qui laisse effectivement supposer la présence de pores dans le solide.

Nous avons choisi 13,8 Å² comme aire de la molécule d'argon adsorbée à l'état surfondu.

Dans ces conditions l'accord avec les mesures effectuées par adsorption d'azote en système statique est très satisfaisant.

2. Résultats expérimentaux :

2.1. *Influence de la vitesse de chauffage sur la valeur de la surface spécifique* (tableau I).

2.2. *Influence de la température de traitement sur la valeur de la surface spécifique* (tableau II).

3.3. *Surface spécifique des acides décomposés sous débit d'argon puis dégazés sous vide* 10^{-5} Torr *pendant* 12 h *à* 200°C (tableau III).

TABLEAU I

Vitesse de chauffage (°C/h)		3	6	12	25	50
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	O α	10	11,9 9,8 (*)	12,3	10,2	8
	II α	11,8 10,5 (*)	12	11,9 10,9 (*)	10,3	9,8
	IV α	9,8 9,4 (*)	10,5	9,2	7,3	7,3

(*) Valeurs des surfaces obtenues par la méthode B. E. T. volumétrique.

TABLEAU II

Température de l'isotherme (°C)	400	460	540
O α	10,2	9,6	6,7
Température de l'isotherme (°C)	400	475	580
II α	10,3	8,1	5
Température de l'isotherme (°C)	400	500	570
IV α	7,3	7	1,6
MoO_3	2	–	–

TABLEAU III

Vitesse de chauffage (°C/h)	5	5	30
Température de l'isotherme (°C)	390	500	500
O α	14,3	8,8	8
II α	10,1	7,6	8,2
IV α	6,3	5,3	4,1

3. DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Les oxydes de molybdène résultant de la décomposition des acides O α, II α et IV α ont une surface spécifique de l'ordre de 10 $m^2.g^{-1}$, soit 5 fois plus grande que celle de l'oxyde de molybdène.

— La nature du traitement thermique n'influe que relativement peu sur la valeur de la surface spécifique.

— La surface spécifique diminue quand la température de l'isotherme de traitement augmente, en particulier dans le cas des acides déshydratés sous vide : elle est maximale à la température de décomposition. L'importance de la variation croît avec le degré de réduction.

— La comparaison des surfaces spécifiques obtenues sous vide ou sous argon, toutes choses égales par ailleurs, montre que la préparation sous vide est surtout avantageuse du point de vue surface spécifique pour le IV α, sans doute parce que la phase « Mo_4O_{11} » est moins bien organisée dès la décomposition [4].

— Nous pouvons constater que si la surface spécifique du II α est peu différente de celle du O α elle est nettement inférieure pour le IV α. Comme la préparation est la même pour le II α et le IV α [précipitation par HCl concentré alors que O α est précipité par $HClO_4$ pur ([5])]. nous pensons que la phase Mo_4O_{11} est responsable de cette diminution quand elle est en quantité suffisante.

(*) Séance du 16 juillet 1973.
([1]) Avec la collaboration technique de Mme Bonnet.

([2]) NILSEN et EGGERSTEN, *Anal. Chem.*, 30, 1968, p. 1387.
([3]) BRUNAUER, EMMET et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
([4]) P. RABETTE, D. OLIVIER et H. PEZERAT, *Revue de Chimie minérale* (à paraître).
([5]) J. AMIEL, P. RABETTE et D. OLIVIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1703.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de l'alcoylation du phénol par le chlorure de tertiobutyle en milieu faiblement hydraté.* Note (*) de MM. **Michel Bataille** et **Jean Landais**, présentée par M. Henri Normant.

Les données expérimentales obtenues sont compatibles avec le schéma réactionnel établi à partir d'une précédente étude en milieu anhydre et le confirment. L'étude des produits formés, jointe à des mesures cinétiques permet de suivre le passage d'une réaction par carbocation à une réaction par paires d'ions lors de l'addition des petites quantités d'eau au milieu. La dissociation de l'acide chlorhydrique formé paraît jouer un rôle essentiel dans la modification du chemin réactionnel.

D'une étude de la solvolyse du chlorure de tertiobutyle dans le phénol anhydre [1], il ressort que la réaction est sensible à l'action des ions communs, que l'alcoylation du phénol se ferait, en l'absence d'ions chlorure ajoutés, par l'intermédiaire d'un carbocation et par entités non dissociées en leur présence, suivant le schéma

$$\begin{array}{ccccc} RCl & \rightleftarrows & R^{+}Cl^{-} & \rightleftarrows & R^{+}+Cl^{-} \\ & & \downarrow & & \downarrow \\ & & \text{produits} & & \text{produits} \end{array}$$

Le rapport entre les vitesses d'évolution par l'un et l'autre des deux chemins réactionnels est voisin de 2. Un rapport constant au cours du temps, de l'ordre de 2, des

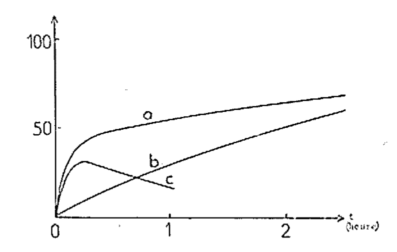


Fig. 1. — Solvolyse du chlorure de tertiobutyle à 50°C dans un mélange eau-phénol (4 % d'eau en poids).

En abscisse le temps en heure, en ordonnée le pourcentage de produit :
(*a*) Quantité de chlorure organique solvolysé.
(*b*) Quantité de phénols alcoylés.
(*c*) Quantité d'alcool tertiobutylique.

quantités de produits ortho et para alcoylés paraît caractériser leur formation par un mécanisme par carbocation, alors qu'un rapport également constant (de l'ordre de 2,5 à 2,6) de ces quantités serait relatif au passage par l'intermédiaire d'une paire d'ions. Le dosage des produits formés à chaque instant et les données cinétiques ne révélaient pas un changement significatif du mécanisme de l'alcoylation entre le début et la fin des essais faits en l'absence d'ions communs, comme aurait pu le laisser prévoir l'apparition progressive de l'acide chlorhydrique formé dans la réaction. L'addition de petites quantités d'eau au milieu doit augmenter, d'une part la dissociation du chlorure organique et, d'autre part, celle de l'acide chlorhydrique. L'effet d'ions communs qui découle de la présence de cet acide doit alors être observable.

Une étude cinétique et analytique analogue à celle décrite dans la référence citée, mais en présence de 0,05 à 5 % d'eau, a été entreprise.

Résultats expérimentaux. — Dans les milieux les plus hydratés (1 à 5 % d'eau) le phénomène présente une allure cinétique donnée par les courbes de la figure 1. Si on admet que le schéma rappelé plus haut, modifié par l'obtention réversible d'alcool, est valable ici, les courbes obtenues montrent que dans les conditions indiquées, l'alcoylation est une phase lente, pratiquement irréversible, et que l'alcool formé en début de réaction se résorbe au profit des produits d'alcoylation. Dans les milieux contenant plus de 1 % d'eau, aucun effet d'ions communs n'est décelable. Le tableau I

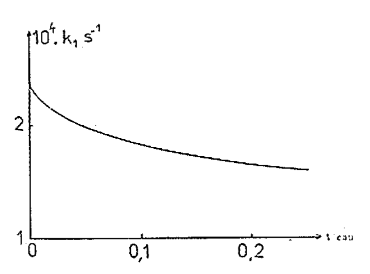


Fig. 2. — Solvolyse du chlorure de tertiobutyle à 50°C dans les mélanges phénol-eau
Valeur des vitesses initiales pour des quantités d'eau inférieures à 0,3 %.

donne les valeurs des rapports des quantités de phénols ortho alcoylés à celles de phénols para alcoylés.

Tableau I

% d'eau	0		1		2	4	5	
$\frac{10^2\,(Et_4NCl)}{(RCl)_0}$	0	17	0	10	0	0	0	9
Valeurs des rapports d'alcoylation ortho/para	1,97	2,64	2,59	2,62	2,54	2,50	2,50	2,51

En milieu faiblement hydraté, les résultats expérimentaux sont résumés par la figure 2 et le tableau II.

Tableau II

% d'eau	0		0,05	0,1	0,25		0,53
$\frac{10^2\,(Et_4NCl)}{(RCl)_0}$	0	17	0	0	0	9	0
Valeurs des rapports d'alcoylation ortho/para	1,97	2,64	2,18	2,25	2,39	2,64	2,49
$10^4_{\times} K_1^i\ (s^{-1})$	2,4	1	2	1,8	1,6	1	—

K_1^i : Constantes de vitesse du premier ordre déduites des vitesses initiales.

La figure 2 indique une diminution de la vitesse initiale par addition d'eau jusqu'à des quantités ajoutées de l'ordre de 0,3 %. La vitesse initiale a été obtenue en traçant

la tangente à l'origine des courbes extrapolées donnant la quantité de chlore minéralisé en fonction du temps. A l'opposé des résultats obtenus en milieu plus hydraté, on observe un effet des ions chlorure pour un mélange contenant 0,25 % d'eau, en outre la courbe donnant le chlore minéralisé en fonction du temps est superposable à celle obtenue en milieu anhydre, à la même température et en présence d'ions chlorures (*cf.* tableau II). Les rapports des quantités des produits ortho/para alcoylés varient depuis des valeurs proches de 2 jusque vers 2,6 quand la concentration en eau augmente. La diminution de vitesse observée (*fig.* 2) serait due à la dissociation croissante de HCl par le milieu. A partir de 0,3 % d'eau, sa rapide augmentation (non représentée sur la figure 2) proviendrait de la formation d'une quantité notable d'alcool signalé plus haut. En partant du milieu anhydre pour aller vers des milieux de plus en plus hydratés, on observe d'une part une décroissance de l'effet des ions chlorure ajoutés (Et_4NCl), cette action étant pratiquement inexistante déjà pour 1 % d'eau, et d'autre part une croissance du rapport des quantités des produits ortho/para alcoylés. Compte tenu des conclusions tirées de l'étude de la réaction concernée en milieu anhydre, tous les résultats s'expriment par un effet des ions chlorure provenant de la dissociation de l'acide chlorhydrique formé. A partir d'une certaine concentration en eau, cet effet serait suffisant pour bloquer la formation du carbocation, la réaction va donc essentiellement se poursuivre par l'intermédiaire d'entités non dissociées, au moins au delà d'un certain taux de réaction, taux de l'ordre de quelques pour-cents ([1]) et qu'il n'est pas possible de déterminer par l'expérience en raison de l'erreur qui s'y attache.

Les résultats qui viennent d'être commentés ont permis de préciser l'influence essentielle de l'acide chlorhydrique sur le mécanisme de l'alcoylation étudiée pour les conditions expérimentales présentes.

La corrélation établie en milieu anhydre et rappelée plus haut entre les données cinétiques et le dosage des produits formés paraît être encore valable dans le cas présent et semble justifier son utilisation en tant que critère de mécanisme pour le type de réaction étudiée.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

([1]) M. BATAILLE et J. LANDAIS, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1307.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'halogénures β-éthyléniques par action d'organomagnésiens saturés sur les dihalogéno-*1.4 *butènes-*2 cis *ou* trans. Note (*) de

Mlle **Danielle Mesnard** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Par addition inverse, la réaction entre un magnésien saturé R—MgX et un composé X—CH_2—CH=CH—CH_2—X *cis* ou *trans* (X = Cl, Br), conduit avec de bons rendements à un halogénure β-éthylénique CH_2=CH—CH (R)—CH_2X pratiquement pur.

L'action des magnésiens saturés sur les dihalogéno-1.4 butènes-2 a été utilisée dans plusieurs cas [(1) (2)] pour préparer des carbures éthyléniques selon le schéma réactionnel :

$$2\,R-MgX+X-CH_2-C(R')=C(R')-CH_2-X \rightarrow R-CH_2-C(R')=C(R')-CH_2-R$$

(R' = H, alcoyle).

Quelques auteurs (1) signalent l'obtention, à côté du carbure ci-dessus, d'une petite quantité de carbure CH_2=C (R')—C (R) (R')—CH_2R.

On peut également observer la formation du diène conjugué

$$CH_2=C(R')-C(R')=CH_2,$$

particulièrement lorsque le dérivé dihalogéné possède la structure *trans* [(1) (5)].

Nous avons repris l'étude de l'action des organomagnésiens saturés sur les dihalogénobutènes *cis* ou *trans*, dans le but initial de préparer des carbures éthyléniques purement *cis* ou purement *trans*.

Lors de l'action du bromure de butyl-magnésium sur le dichloro-1.4 butène-2 *trans*, en opérant selon les conditions usuelles (2 moles de magnésien/1 mole de dérivé dichloré, introduction de l'halogénure dans le magnésien, condensation à 0°C puis contact plusieurs heures à température ambiante) nous avons observé la formation de trois produits (Rdt global : 30 %) :

$$C_4H_9-CH_2-CH=CH-CH_2-C_4H_9 \quad : \quad 55\,\%$$

$$C_4H_9-CH_2-CH(C_4H_9)CH=CH_2 \quad : \quad 8\,\%$$

$$CH_2=CH-CH(C_4H_9)-CH_2-Cl \quad : \quad 37\,\%$$

L'obtention de ces trois produits est à rapprocher des résultats observés (3) lors de l'action d'un magnésien saturé sur le dibromo-1.4 cyclopentène-2.

Compte tenu d'une éventuelle transposition allylique, la formation de ces trois composés à partir d'un magnésien saturé R—MgX (2 moles) et d'un dihalogéno-1.4 butène-2 X—CH_2—CH=CH—CH_2—X (1 mole) peut s'expliquer de la façon suivante :

$$R-MgX+X-CH_2-CH=CH-CH_2-X \rightarrow \left[\begin{array}{c} \overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-CH_2-X \\ \updownarrow \\ CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H-CH_2-X \end{array}\right]$$

$$\rightarrow R-CH_2-CH=CH-CH_2-X+CH_2=CH-CH(R)-CH_2-X \quad \mathbf{1}$$

Les halogénures β-éthyléniques étant très peu réactifs vis-à-vis d'un magnésien saturé, en pratique seul l'halogénure α-éthylénique est susceptible de réagir facilement avec la deuxième mole de R—MgX selon le schéma réactionnel :

$$R-MgX+X-CH_2-CH=CH-CH_2-R \rightarrow \left[\begin{array}{c} \overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-CH_2-R \\ \updownarrow \\ CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H-CH_2-R \end{array}\right]$$

$$R-CH_2-CH=CH-CH_2-R \ \mathbf{2} \ + \ R-CH_2-CH(R)-CH=CH_2 \ \mathbf{3}$$

2 étant généralement le produit majoritaire dans cette réaction ([1]).

Compte tenu du fait que les alcools β-éthyléniques du type

$$CH_2=CH-CH(R)-CH_2OH$$

et les halogénures correspondants ne sont généralement pas d'un accès facile, l'obtention directe d'halogénures β-éthyléniques **1** dans cette réaction nous a paru très intéressante; nous avons alors essayé de déterminer les conditions optimales de préparation de ces composés **1**.

A cet effet, nous avons étudié dans diverses conditions expérimentales la réaction entre trois magnésiens saturés : $n\text{-}C_4H_9$—MgBr, $(CH_3)_2CH$—MgBr, $(CH_3)_3C$—MgCl et les dihalogéno-1.4 butènes-2 **4, 5, 6** :

4 $Cl-CH_2-CH=CH-CH_2-Cl$ *cis* ([7]), **5** $Cl-CH_2-CH=CH-CH_2-Cl$ *trans* ([8])
6 $Br-CH_2-CH=CH-CH_2-Br$ *trans* ([8]).

Les meilleurs conditions réactionnelles entre ces réactifs sont généralement les suivantes :

— proportions 2 moles de magnésien/1 mole de dihalogénure; dans les proportions 1/1, il reste parfois une quantité notable de dihalogéno-1.4 butène-2;

Tableau I

Organo-magnésien	Dihalogéno-1.4 butène-2	Rdt global %	1	2	3
$n\text{-}C_4H_9$—MgBr	4	82	100	0	0
	5	75	90	8	2
	6	75	100	0	0
$(CH_3)_2CH$—MgBr	4	49	90	10	0
	5	90	95	5	0
	6	40	95	5	0
$(CH_3)_3C$—MgCl	4	73	100	0	0
	5	35	100	0	0
	6	65	100 (*)	0	0

(*) Traces de dibromure initial.

— addition inverse [introduction du magnésien (préparé dans l'éther) dans le dérivé dihalogéné, en solution dans l'éther];

— température de réaction : — 10°C pendant l'addition, puis maintien à température ambiante pendant 24 h; lorsque la réaction est menée à température ambiante la quantité de carbure **2** devient importante.

Les résultats obtenus dans cette étude sont rassemblés dans le tableau I.

Nous observons donc dans ces conditions expérimentales, l'obtention prépondérante sinon exclusive d'un halogénure β-éthylénique, quelle que soit la structure *cis* ou *trans* et la nature de l'halogène (Cl ou Br) du dihalogéno-1.4 butène-2. Ce comportement semble général avec les mégnésiens saturés : par exemple, l'action de CH_3—MgI et de C_2H_5—MgBr sur **6** a également conduit aux bromures de type **1** (Rdts = 57 et 56 %), avec seulement des traces de carbures **2** et **3**.

Notons que quelques essais effectués avec C_6H_5—MgBr, dans des conditions expérimentales analogues, ne nous ont permis d'obtenir qu'une faible quantité d'halogénure de type **1** à côté des carbures **2** et **3**. Le meilleur cas observé pour l'obtention de **1** est celui relatif au dibromo-1.4 butène-2 *trans :* on obtient alors avec un rendement global de 74 % les trois produits **1** : 54 %, **2** : 33 %, **3** : 13 % ($R=C_6H_5$).

De même, quelques essais effectués avec $CH_2=CH—CH_2$—MgBr semblent montrer que la réaction conduisant au carbure **2** est prépondérante; un tel fait serait en accord avec les résultats obtenus lors de l'action de $C_6H_5—CH_2$—MgBr sur le dibromo-1.4 butène-2 (5) et avec ceux observés lors de l'action d'un organométallique allylique sur un dérivé halogéné allylique (4).

Enfin, signalons que nos résultats présentent une certaine analogie avec ceux observés (6) lors de l'addition de divers magnésiens saturés au dibromo-1.4 butyne-2 (obtention d'un mélange de bromures α-acétylénique et α-allénique par intervention partielle d'une transposition propargyl-allénylique).

Les caractéristiques physiques des composés **1** sont rassemblées dans le tableau II. La structure de tous les composés étudiés dans ce travail est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

TABLEAU II

		É (°C/mm Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}
$R = n\text{-}C_4H_9$	X = Cl	$163/_{760}$	1,4391	0,885
	X = Br	$92/_{37}$	1,4618	1,127
$R = (CH_3)_2CH$	X = Cl	$140/_{760}$	1,4368	0,894
	X = Br	$84/_{70}$	1,4638	1,168
$R = (CH_3)_3C$	X = Cl	$157/_{760}$	1,4430	0,898
	X = Br	$72/_{22}$	1,4692	1,143

CONCLUSION. — Nous avons montré qu'il est possible de préparer dans de bonnes conditions des halogénures β-éthyléniques

$$CH_2=CH-CH(R)-CH_2-X \qquad (R = \text{alcoyle saturé, } X = Cl, Br).$$

Nous poursuivons cette étude dans le cas de divers autres organométalliques.

La D. R. M. E. nous a aidées financièrement dans la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) R. H. DEWOLFE et W. G. YOUNG, *Chem. Rev.*, 1956, p. 865.

(2) J. G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME, *J. Organometal. Chem.*, 44, 1972, C 1.

(3) G. W. BARBER et J. ENGLISH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 746.

(4) CH. PRÉVOST, PH. MIGINIAC et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2485.

(5) A. VALETTE, *Ann. Chim.*, [12], 3, 1948, p. 644.

(6) C. TROYANOVSKI, N. LUMBROSO-BADER et E. MICHEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189 et références incluses.

(7) Le dichlorure *cis* a été préparé par action de $SOCl_2$ sur le butène-2 diol-1.4 *cis*. La structure purement *cis* du dérivé halogéné a été vérifiée par infrarouge et RMN [J (HC=CH) *cis* = 10,6 Hz].

(8) Les dihalogénures *trans* sont des produits commerciaux. La structure purement *trans* a été vérifiée par infrarouge et RMN [J (HC=CH) *trans* = 15,2Hz].

Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des pirophosphorannes dérivés de la benzamidrazone et de l'orthophénylènediamine.* Note (*) de MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

On a préparé de nouveaux spirophosphorannes dont on donne quelques grandeurs physico-chimiques. On a observé que l'atome de phosphore des chlorophosphines semblait attaquer quelquefois le cycle aromatique de l'amine.

Dans un travail antérieur nous avons montré que le (diméthylamino-1) dioxaphospholanne-1.3.2 réagit sur la benzamidrazone pour donner un dioxatriazaspirophosphoranne ([1]). Nous présentons ici trois nouveaux composés de cette série, obtenus à partir de (diméthylamino) dioxaphospholannes substitués en -4.5 (A I, A II et A III).

Dans le but de préparer d'autres spirophosphorannes présentant le même environnement autour de l'atome de phosphore, nous avons fait réagir les mêmes dérivés de P_{III} sur l'orthophénylènediamine (OPDA) en suivant un mode opératoire identique. La RMN de ^{31}P montre que les réactions ne sont pas aussi simples que pour A I, A II et A III, et nous n'avons pu isoler les produits attendus par cette méthode.

Par contre, si l'on fait réagir à 0°C un mélange OPDA+Et_3N (1/1) sur les chlorodioxaphospholannes isologues, on isole avec des rendements convenables les spirophosphorannes B I et B II, tandis que B III n'a pu être observé qu'en solution. Les caractéristiques physiques et spectrographiques des composés A et B sont rassemblées dans le tableau I.

On peut remarquer que dans le cas des dérivés du diphényl-1.2 glycol « méso » on obtient deux composés dans les proportions 2/3, 1/3 qui sont certainement des diastéréoisomères, le phosphore étant un centre chiral. Les deux protons vicinaux sont équivalents à la température ordinaire avec une constante de couplage $^3J_{P-O-CH} = 12$ et 10 Hz. Par ailleurs $^1J_{PH}$ est peu sensible au remplacement du cycle « amidrazone » par un cycle « orthophénylènediamine ».

Notons aussi l'échange qui se produit dès la température ordinaire entre l'hydrogène des groupements NH dans les composés B ce que l'on n'observe pas dans les dérivés A où l'on peut mesurer les constantes de couplage $^2J_{P-N-\underline{H}}$ déjà mentionnées (tableau I).

La formation de composés de P_V à partir de l'OPDA n'est cependant pas généralisable car, avec le chloro-2 dioxaphospholanne, on observe en RMN de ^{31}P seulement un pic fin intense à -135.10^{-6} et un massif faible à -94.10^{-6}. De plus, le chloro-2 méthyl-4 dioxaphospholanne-1.3.2 conduit à un mélange qui présente trois pics fins vers -135.10^{-6}, un massif vers -98.10^{-6} en plus du doublet à $+56,2.10^{-6}$ attribuable à un composé du type B ($^1J_{P-H}$ 764 Hz) (réactions 1 et 2, tableau II).

La formation de deux types distincts de composés de P_{III} pourrait s'expliquer en admettant que l'atome de phosphore attaque aussi bien l'azote de la fonction amine [([2]), ([3])] qu'un carbone du cycle aromatique de l'OPDA [([4]), ([5]), ([6])] suivant la réaction 1 (tableau II).

TABLEAU I

Composés	F (°C)	δ (^{31}P) (10^{-6}) /H_3PO_4 (85 %)	Infrarouge ν (NH) (cm^{-1})	Infrarouge ν (P—H) (cm^{-1})	RMP J_{P-H} (Hz)	RMP J_{P-N-H} (Hz)	RMP Divers
AI	156	+ 48	3 460 (large, CH_2Cl_2)	2 400, 2 360 (solide, + KBr)	797	18, 36	δ (^{1}H) 8,75
AII	198	+ 62	3 482 (*), 3 465 (CCl_4)	2 400, 2 356 (solide, + KBr)	766	16, 34	–
(méso) AIII	190	+ 56	3 448, 3 428 (solide, KBr)	2 436, 2 348, 2 329 (solide, KBr)	773 (2/3), 743 (1/3)	35 17	δ (^{1}H) 8,85, $^3J_{POCH}$ = 12 Hz; δ (^{1}H) 8,2, $^3J_{POCH}$ = 10 Hz
BI	108	+ 49,7	3 445, 3 430 (CH_2Cl_2)	2 394 (solide, KBr)	795	–	δ (^{1}H) — 8,35
BII	78	+ 64,4	3 455, 3 440 (CH_2Cl_2)	2 378 (solide, KBr)	750	–	δ (^{1}H) 8,15
(méso) BIII	96	+ 54,5; + 52,5 (faible)	–	–	743; 772	18, 35	δ (^{1}H) 8,28; δ (^{1}H) 8,96
BIV	–	+ 56,2 (large)	–	–	764	–	–

(*) Réf. ([9]).

Enfin il semble que dans la réaction 2 il y ait un équilibre tautomère B ⇆ C comme cela a déjà été remarqué à propos d'autres types de spirophosphoranes [([7]), ([8])].

Nous poursuivons actuellement l'étude des composés B en particulier par RMP en température variable et surtout l'étude des réactions entre chlorophosphines et amines aromatiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La synthèse des composés A a été décrite dans une publication antérieure ([1]). Pour les composés B on verse à 0°C un mélange équimolé-

TABLEAU II

culaire d'OPDA et de Et_3N, en solution dans le dioxanne, dans le chlorodioxaphospholanne en solution benzénique. Après filtration du chlorhydrate de Et_3N la solution obtenue est concentrée jusqu'à cristallisation du produit que l'on filtre et lave rapidement avec très peu d'acétonitrile. Ces produits ne peuvent être recristallisés car ils se polymérisent rapidement dès 40°C. L'analyse élémentaire confirme les structures proposées.

(*) Séance du 16 juillet 1973.
(1) Y. Charbonnel et J. Barrans, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2209.
(2) Michaelis, *Ann. Chem.*, 315, 1901, p. 61.
(3) A. E. Arbuzov et V. M. Zoroastrova, *Izvest Akad Nauk S. S. S. R.*, 1952, p. 789.
(4) Bourneuf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 33, 1923, p. 1808.
(5) M. J. S. Dewar et V. D. Kubba, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5685.
(6) I. G. M. Campbell et J. K. Way, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 5034.
(7) H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 612.
(8) D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organométal Chem.*, 47, 1973, p. 113.
(9) R. Mathis, Y. Charbonnel et J. Barrans, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 539.

Laboratoire P. C. IV,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Vinyl-*1 *cyclopropanes disubstitués*-1.2. Note (*) de

Mlle **Suzanne Ducher**, MM. **Jean-Philippe Sudre** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Condensés à des esters ou nitriles α-éthyléniques, les esters et nitrile α-chlorovinylacétiques permettent la synthèse de vinyl-1 cyclopropanes disubstitués-1.2. La configuration des isomères formés est précisée par voie chimique ou d'après les données spectrales RMN.

L'utilisation de la réaction de Mc Coy [(1), (2)] permet, à partir d'esters et nitrile α-chlorovinylacétiques, la synthèse de vinylcyclopropanes polysubstitués

$$CH_2{=}CH{-}CH\langle^{Cl}_{Y} + {}^{R^1}_{R^2}\rangle C{=}C\langle^{R^3}_{Z} \xrightarrow{HNa} {}^{R^1}_{R^2}\rangle C{-}C\langle^{R^3}_{Z}, \; >C\langle^{CH_2=CH}_{Y}$$

$$Y = -COOCH_3, \quad -CN$$
$$Z = -COOCH_3, \quad -CN$$

A une solution de 0,14 mole d'hydrure de sodium dans 16 cm^3 de solvant, refroidie à — 15°C et vigoureusement agitée sous courant d'azote, on ajoute, en 3 à 4 h environ, un mélange de 0,14 mole d'alcène et 0,14 mole de dérivé α-halogénovinylacétique. On maintient l'agitation pendant 1 h après la fin de l'addition. On filtre sur un verre fritté de grand diamètre, rince avec le solvant utilisé, entraîne rapidement et distille.

Le rendement en cyclopropanes formés est amélioré par l'emploi de solvant basique [(3), (4), (5)].

Lorsque $R^1 = R^2 = R^3 = H$, la stéréosélectivité de la réaction est liée à la nature du solvant : l'isomère *cis* cyclopropanique (Y et Z du même côté du cycle) se forme de façon prépondérante dans un solvant à faible constante diélectrique comme le toluène, alors que l'isomère *trans* devient majoritaire si le solvant utilisé est fortement polaire comme le HMPT.

La configuration des produits **1** a été établie par transformation de la fonction ester en alcool tertiaire par synthèse magnésienne. Lorsque les deux fonctions ester sont de part et d'autre du cycle, le produit est un diol; pour une configuration *cis*, le diol n'est pas isolable et se cyclise en éther-oxyde :

1 *a* : $CH=CH_2$, $COOCH_3$, $COOCH_3$

1 *b* : $COOCH_3$, $CH=CH_2$, $COOCH_3$

1) $IMgCH_3$
2) HOH

5 *a* : $CH=CH_2$, CH_3, C, CH_3, C—O, CH_3, CH_3

5 *b* : CH_3, CH_3, C—OH, $CH=CH_2$, C—CH_3, CH_3, OH

TABLEAU I

Substrat + Réactif	Cyclopropane	Toluène			HMPT			Constantes physiques (°C)
		cis % *a*	*trans* % *b*	ρ % en produits isolés	*cis* % *a*	*trans* % *b*	ρ % en produits isolés	
$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}COOCH_3$ + $CH_2{=}CH{-}COOCH_4$	$H_2C{-}CH{-}COOCH_3$ / C / $CH_2{=}CH$ $COOCH_3$ **1**	87	13	50	30	70	47	$É_{12}$ 108-110
$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}COOCH_3$ + $CH_2{=}CH{-}CN$	$H_2C{-}CH{-}CN$ / C / $CH_2{=}CH$ $COOCH_3$ **2**	80	20	29	33	67	47	$É_{14}$ 122-124
$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CN$ + $CH_2{=}CH{-}COOCH_3$	$H_2C{-}CH{-}COOCH_3$ / C / $CH_2{=}CH$ CN **3**	73	27	33	13	87	41	$É_{10}$ 101-106
$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CN$ + $CH_2{=}CH{-}CN$	$H_2C{-}CH{-}CN$ / C / $CH_2{=}CH$ CN **4**	70	30	5	30	70	24	$É_{10}$ 98-100

TABLEAU II

N° produit	Protons	a : δ (10⁻⁶) (CCl₄)	a : J (Hz)	b : δ (10⁻⁶) (CCl₄)	b : J (Hz)
1 Y = COOCH₃ Z = COOCH₃	H_A; H_B	1,33	AX = 11,1	1,62	AX = 7
			BX = 7,5		BX = 9
	H_X	1,87	AB = 0,5	2,39	AB = 0,5
			cis = 10		*cis* = 11
	$CH_2=CH$	4,90 à 6,22	*trans* = 17	5,09 à 6,26	*trans* = 17
			gem = 1,1		gem = 2
	$COOCH_3$	3,66	–	3,64 et 3,72	–
2 Y = COOCH₃ Z = CN	H_A; H_B	1,55	AX = 9	1,62	AX = 7
			BX = 6		BX = 9
	H_X	2,10	AB = 1	2,20	AB = 1
			cis = 9		*cis* = 10
	$CH_2=CH$	4,93 à 6,60	*trans* = 18	5,10 à 6,55	*trans* = 16,5
			gem = 1,5		gem = 2
	$COCH_3$	3,80	–	3,72	–
3 Y = CN Z = COOCH₃	H_A; H_B	1,68	AX = 8	1,80	AX = 7
			BX = 9		BX = 8
	H_X	2,22	AB = 0	2,55	AB = 0
	$CH_2=CH$	5,12 à 5,80	–	5,20 à 5,75	–
	$COOCH_3$	3,75	–	3,71	–
4 Y = CN Z = C	H_A; H_B	1,60	AX = 10,5	1,65	AX = 8
			BX = 9		BX = 10
	H_X	2,20	AB = 2	2,60	AB = 2
	$CH_2=CH$	5,20 à 5,80	–	5,20 à 5,80	–

— Bicyclo-(3.1.0) tétraméthyl-2.2.6.6 vinyl-3 tétrahydropyranne **5** *a* : liquide à odeur camphrée, dont le spectre infrarouge ne montre aucune bande OH.

Analyse $C_{11}H_{18}O$: calculé %, C 79,52; H 10,84; trouvé %, C 79,74; H 10,67.

— Vinyl-1 di (hydroxyisopropyl)-1.2 cyclopropane *trans* **5** *b* : F 82°C (éther de pétrole). Le spectre infrarouge présente une bande large OH à 3 260 cm^{-1}, et le spectre de RMN contient deux singulets différents d'intensité 1 H.

Analyse $C_{11}H_{20}O_2$: calculé %, C 71,74; H 10,87; trouvé %, C 71,72; H 10,50.

Les configurations des composés **2**, **3** et **4** sont établies d'après les données spectrales RMN, compte tenu de :

— la résonance à champ plus faible pour le proton cyclique H_x géminé avec un groupement fortement attracteur que pour les autres protons cyclopropaniques [6];

— la résonance à champ plus faible pour un proton cyclopropanique situé en *cis* par rapport à un groupement attracteur donné que pour le proton situé en *trans* [[7], [8]];

— l'ordre d'électronégativité des groupements attracteurs CN > COOR > $CH=CH_2$;

— la valeur des constantes de couplage des protons cyclopropaniques [9] :

$$J_{cis} > J_{trans} > J_{gem}.$$

Lorsque l'α-chlorovinylacétate de méthyle est opposé, dans les conditions ci-dessus, à l'acrylate de méthyle, il se forme, à côté des vinyl-1 cyclopropanes **1** *a* et **1** *b* (50 %), un mélange de deux isomères du vinyl-1 chloro-2 méthyl-3 cyclopropanedicarboxylate de méthyle-1.2 (15 %). Ceux-ci résultent de la condensation du substrat sur lui-même selon

$$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}COOCH_3 \xrightarrow{B^-} CH_2{=}CH{-}\bar{C}Cl{-}COOCH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}CHCl{-}COOCH_3 \overset{B^-}{\rightleftarrows} CH_3{-}CH{=}CCl{-}COOCH_3 \quad (^{10})$$

$$CH_2{=}CH{-}\bar{C}Cl{-}COOCH_3 + CH_3{-}CH{=}CCl{-}COOCH_3$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_3{-}CH{-}CCl{-}COOCH_3 \\ \diagdown C \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2{=}CH \quad COOCH_3 \end{array}$$

Des résultats identiques sont obtenus au départ de l'α-chlorocrotonate de méthyle; l'ion énolate issu de l'ester insaturé $\overset{-\delta}{C}H{\dots}CH{\dots}\overset{\delta-}{C}Cl{-}COOR$ réagit donc essentiellement au niveau de la position α, observation en accord avec celle rapportée par Rathke [11] pour l'alkylation des esters éthyléniques.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) L. L. Mc Coy : (*a*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6568; (*b*) *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 2078; (*c*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6416; (*d*) *Ibid.*, 84, 1962, p. 2246; (*e*) *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4312.
(2) G. Bonavent, M. Causse, M. Guitard et R. Fraisse-Julien, *Bull. Soc. Chim Fr.*, 1964, p. 2462.
(3) M. Mousseron, R. Fraisse, R. Jacquier et G. Bonavent : (*a*) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 887; (*b*) *Ibid.*, 248, 1959, p. 1465.
(4) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.
(5) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
(6) J. L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1040.
(7) A. Pavia, J. Wylde, R. Wylde et E. Arnal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2709.
(8) G. Gibert et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc Chim. Fr.*, 1970, p. 2410.
(9) H. M. Hutton et L. Schaeffer, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 875.
(10) R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1645.
(11) MW. Rathke et D. Sullivan, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4249.

Groupe de Recherche de Chimie organique II,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'aminocétones et d'aminoaldéhydes par action d'amines stanniques sur les dérivés chlorés correspondants.* Note (*) de MM. **André Roubineau** et **Jean-Claude Pommier**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que l'action des chlorocétones et des chloroaldéhydes sur les amines stanniques constitue une bonne méthode de synthèse des dérivés carbonylés aminés correspondants.

La réactivité des amines vis-à-vis d'halogéno-2 cétones a fait l'objet de nombreuses études. Dès 1895, Stoermer et Burckart ([1]) ont mis en évidence l'obtention de pipéridino-acétone par action de la pipéridine sur la chloroacétone. Goodson et Moffett ([2]) ont obtenu une série importante d'aminocétones en traitant diverses halogénocétones par la diéthylamine, la morpholine, la pipéridine, la monométhylamine et l'allylamine. Cromwell et Watson ([3]) signalent l'obtention d'une aminocétone par action de la morpholine sur une halogénocétone éthylénique. Mousseron, Julien et Jolchine ([4]) se sont intéressés plus particulièrement à l'action d'amines secondaires sur des halogéno-cétones cyclaniques.

D'autre part, de nombreuses préparations d'aminocétones sont couvertes par des brevets, compte tenu de leur utilisation pharmacologique et biologique.

Nous avons envisagé, pour notre part, l'étude de l'action d'une amine stannique Bu_3SnNEt_2 vis-à-vis de diverses chloro-2 cétones. Nous avons montré précédemment que les amines stanniques réagissent avec les dérivés carbonylés pour conduire soit à des énamines, soit à des énoxyétains, l'orientation vers l'un ou l'autre de ces composés paraissant liée à des facteurs stériques [([5]), ([6]), ([7])]. Par ailleurs, Pommier, Duchène et Valade ([8]) avaient observé que la réaction essentielle de Bu_3SnNR_2, vis-à-vis de dérivés halogénés, était une substitution, selon

$$Bu_3SnNR_2 + R'X \rightarrow Bu_3SnX + R'NR_2.$$

Les réactions de Bu_3SnNEt_2 et des chloro-2 cétones, rapportées dans le tableau, sont, dans tous les cas, très exothermiques. La première étape conduit, comme nous avons pu le mettre en évidence par spectroscopie infrarouge, à la formation d'un produit d'addition :

$$Bu_3SnNEt_2 + -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}- \rightarrow Bu_3Sn-O-\underset{|}{\overset{\overset{NEt_2}{|}}{C}}-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{|}{C}}-$$

La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler l'amino-2 cétone et le chlorure de tributylétain.

Le seul échec que nous ayons enregistré, a concerné le cas de la chloro-3 méthyl-3 butanone-2 dont le chlore tertiaire est peu sujet à une attaque de type S_N2 et le carbonyle trop encombré pour permettre la formation d'un produit d'addition.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

TABLEAU

Cétone (*)	Aminocétone [É, Rdt (**)]	Caractéristiques Infrarouge	RMN
2-chlorocyclohexanone (cycle à 6, C=O, Cl)	($É_7$ 99°C, 78 %) 2-diéthylaminocyclohexanone (C=O, H (*a*), NEt_2)	ν (C=O) = 1 720 cm^{-1}	$\delta_a = 3,22.10^{-6}$ (*t*)
2-chlorocyclopentanone (cycle à 5, C=O, Cl)	($É_{10}$ 97°C, 52 %) 2-diéthylaminocyclopentanone (C=O, H (*a*), NEt_2)	ν (C=O) = 1 730 cm^{-1}	$\delta_a = 3,11.10^{-6}$ (*t*)
$CH_3C(=O)—CH_2—Cl$	($É_{20}$ 60°C, 53 %) $CH_3C(=O)—CH_2NEt_2$ (*a*)	ν (C=O) = 1 710 cm^{-1}	$\delta_a = 3,06.10^{-6}$ (*s*)
$CH_3—C(=O)—CH(Cl)—CH_3$	($É_{30}$ 73°C, 60 %) $CH_3—C(=O)—CH(NEt_2)—CH_3$ (*a* sur CH)	ν (C=O) = 1 715 cm^{-1}	$\delta_a = 3,33.10^{-6}$ (*q*)
$Ph—C(=O)—CH_2—Cl$	($É_1$ 108°C, 48 %) $Ph—C(=O)—CH_2—NEt_2$ (*a* sur CH_2)	ν (C=O) = 1 680 cm^{-1}	$\delta_a = 3,72.10^{-6}$ (*s*)

(*) Mélange en quantité stœchiométrique avec Bu_3SnNEt_2, suivi de distillation immédiate.
(**) Rendements en produit pur distillé.

Nous avons étendu notre étude à des chlorocétones dont l'halogène n'est plus en α du carbonyle : la chloro-1 pentanone-3 conduit à la diéthylamino-1 pentanone-3 ($É_{25}$ 85°C, Rdt 54 %), infrarouge : ν (C=O) = 1710 cm^{-1} ; avec la chloro-1 pentanone-4, nous obtenons un mélange complexe dont le constituant principal est l'aminocétone.

Le mécanisme de ces réactions ne paraît pas simple. On peut envisager, soit une substitution nucléophile (seule semble-t-il à pouvoir expliquer le cas des chloro-3 cétones) ou bien, comme le laissent supposer Mousseron, Julien et Jolchine [4], la formation d'un époxyde intermédiaire qui, instable, se transposerait en aminocétone ou aminoaldéhyde : il paraît difficile, pour l'instant, de choisir entre la substitution directe et l'addition sur le carbonyle suivie d'élimination et de transposition. On sait en effet, que l'addition de composés stanniques sur le carbonyle est réversible et constitue souvent le produit cinétique de la réaction, sans pour cela toujours intervenir.

Ces différentes possibilités sont résumées dans le schéma ci-dessous :

$$\equiv SnNR_2 + -\underset{X}{\overset{|}{C}}-\underset{O}{\overset{}{C}}- \rightarrow -\underset{X}{C}-\overset{OSn\equiv}{C}-(NR_2) \rightarrow -C\underset{O}{—}\overset{NR_2}{C}- + \equiv SnX$$

$$\downarrow S_N2 \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$-\underset{NR_2}{C}—\underset{\overset{\|}{O}}{C}- + \equiv SnX \qquad\qquad -\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\overset{NR_2}{C}-$$

L'isomérisation de l'époxyde peut s'effectuer soit avec migration d'un hydrogène, ou d'un groupe alkyle, soit avec migration d'un groupe diéthylamino par l'intermédiaire d'une structure épammonium [(9), (10)]. D'après Kirrmann, Freymann et Duhamel (11), le sens de l'isomérisation de l'aminoépoxyde est fonction du degré de substitution du carbone. On obtient ainsi, soit un aminoaldéhyde, soit une aminocétone :

$$\underset{R''}{\overset{R}{>}}C\underset{O}{—}CH-NR'_2 \;\begin{cases} \nearrow \; (R)(R'')\underset{NR'_2}{C}—\underset{\overset{\|}{O}}{C}—H & \text{pour } R''=C_nH_{2n+1} \\ \searrow \; R—\underset{\overset{\|}{O}}{C}—\underset{NR'_2}{CH_2} & \text{pour } R''=H \end{cases}$$

Nous avons alors étudié le cas de l'α-chloroisobutanal ($R''= CH_3$) et de l'α-chlorobutanal ($R''= H$).

L'α-chloroisobutanal conduit bien à l'aminoaldéhyde prévu par Kirrmann; mais l'α-chlorobutanal donne, à côté de l'aminocétone attendue, de l'aminoaldéhyde, en proportions variables selon les expériences :

$$(CH_3)_2\underset{Cl}{C}—CHO \xrightarrow{Bu_3SnNEt_2} (CH_3)_2\underset{NEt_2}{C}—CHO$$

$$CH_3-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CHO$$

$$\xrightarrow{Bu_3SnNEt_2} CH_3-CH_2-\underset{NEt_2}{CH}-CHO+CH_3-CH_2-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH_2NEt_2$$

On peut penser que l'isomérisation de l'époxyde conduit essentiellement à l'α-aminocétone. Le problème du passage par cet intermédiaire se pose donc, d'autant que nous avons vérifié que, comme l'avaient observé Kirrmann et Duhamel (12), l'aminoaldéhyde

n'est pas stable et se transpose lui-même en aminocétone (dans notre cas, en 3 jours à température ordinaire dans tube RMN scellé).

En conclusion, la réaction des amines stanniques avec les chlorocétones constitue un mode de préparation commode de dérivés carbonylés aminés. En effet, les rendements indiqués dans le tableau peuvent être sensiblement améliorés en utilisant un excès d'amine stannique par rapport aux halogénoaldéhydes et halogénocétones. Par exemple, dans le cas de la chloro-2 cyclopentanone, un excès de 0,3 mole d'amine stannique permet d'isoler l'aminocétone correspondante avec un rendement de 76 % au lieu des 52 % obtenus en opérant en quantité stœchiométrique.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) R. Stoermer et F. Burckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 28, 1895, p. 1250.
(2) L. H. Goodson et R. B. Moffett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3219.
(3) N. H. Cromwell et W. R. Watson, *J. Org. Chem.*, 3, 1949, p. 415.
(4) M. Mousseron, J. Julien et Y. Jolchine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 757.
(5) J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 23.
(6) J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 17, 1969, p. 25.
(7) J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 50, 1973, p. 101.
(8) J. C. Pommier, A. Duchêne et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, nº 1, p. 4677.
(9) A. Kirrmann, R. Muths et J. J. Riehl, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1469.
(10) N. H. Cromwell, *Chem. Rev.*, 1946, p. 117.
(11) A. Kirrmann, R. Freymann et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1238.
(12) A. Kirrmann, L. et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.

Laboratoire de Chimie Organique,
Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain,
Associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse asymétrique par voie électrochimique. Réduction de l'acide phénylglyoxylique en présence d'alcaloïdes.* Note (*) de MM. **Michel Jubault, Eugène Raoult** et **Daniel Peltier**, présentée par M. Henri Normant.

En présence d'inducteurs convenablement choisis et dans certaines conditions expérimentales, la réduction électrochimique, sur cathode de mercure, de l'acide phénylglyoxylique conduit préférentiellement à l'un des énantiomères de l'acide mandélique, avec un rendement optique qui peut dépasser 20 %. Étude des différents facteurs qui influencent ce rendement et essai d'interprétation des résultats.

Durant ces dernières années, quelques synthèses asymétriques [(1) à (5)] ont été réalisées par voie électrochimique, en utilisant comme inducteurs divers alcaloïdes naturels optiquement actifs. Les résultats qui suivent sont relatifs à des études similaires, dont le détail sera publié prochainement.

Le composé de départ (P_1) est pour nous l'acide phénylglyoxylique, dont les propriétés physiques et électrochimiques sont bien connues (6). En milieu aqueux, sa réduction conduit quantitativement à l'acide mandélique (P_2), dont les propriétés optiques sont également connues (7).

1. Nous avons d'abord procédé à une étude systématique de l'adsorption de nombreux inducteurs potentiels, par la mesure de la variation du temps de chute des gouttes de mercure à l'extrémité d'un capillaire. Les alcaloïdes peuvent être : très adsorbés (strychnine, brucine, narcotine, quinine, par exemple); peu adsorbés (spartéine, codéine, morphine, etc.) ou très peu adsorbés [amphétamine, éphédrines (+) et (−), etc.]. Cette classification subsiste sensiblement quel que soit le milieu.

A conditions identiques, les régions d'adsorption recouvrent largement les zones de potentiel dans lesquelles seront effectuées les électrolyses. Les composés P_1 ou P_2 ne modifient pas l'adsorption des bases actives; par contre, l'éthanol ou l'acétone, en proportion 1/1 par rapport à la solution aqueuse d'un tampon, ont un effet concurrentiel certain.

2. Pour obtenir un bon rendement optique (ρ) par préparation électrolytique, il est important de choisir un inducteur très adsorbé. Cette condition n'est cependant pas suffisante car la strychnine donne un ρ bien meilleur que la brucine, la narcotine ou la quinine conduisant quant à elles à un rendement nul. Une concentration d'inducteur de l'ordre de 10^{-4} M, très inférieure à celles utilisées par les auteurs cités, suffit alors pour assurer le rendement maximal (22 % à 0°C pour la strychnine), sauf concentration trop élevée de P_1 ($> 3.10^{-2}$ M). Les faibles rendements optiques observés par Horner tiennent à ce que l'éphédrine, même en quantités importantes, n'est pas suffisamment adsorbée pour constituer un bon inducteur.

Comme dans les études citées, la configuration de l'isomère P_2 formé préférentiellement dépend de la nature de l'alcaloïde : strychnine et brucine conduisent ici à la configuration *R* (lévogyre), émétine et yohimbine à la configuration *S*.

3. L'influence du milieu n'a jusqu'ici été étudiée qu'en fonction de la composition de l'électrolyte-support (4); comme prévu, l'introduction d'un solvant organique adsorbé diminue ρ (*cf.* § 1). Nous avons mis en évidence une influence très marquée du pH; en

présence de strychnine en quantité optimale, le rendement est nul en milieux très acides ou très basiques et maximal vers pH 5.

4. L'analyse des valeurs de ρ montre une variation du rendement optique en fonction du potentiel d'électrolyse E_T [(1), (5)]. Au plan théorique cependant, il ne peut y avoir de relation directe entre ρ et E_T puisque ce dernier paramètre n'est évidemment pas une grandeur asymétrique. Par ailleurs, eu égard à l'adsorption, nous n'avons observé qu'exceptionnellement (en présence de quinine) les anomalies signalées par Kariv (5) pour un potentiel particulier.

Nous pensons que l'étude de l'influence du potentiel doit être effectuée avec la plus grande circonspection. D'une part, les courbes courant-tension pour une cellule d'électrolyse sont très différentes des polarogrammes (8), les paliers n'étant généralement pas horizontaux; dans le cas actuel, on observe en outre le déplacement inattendu de la courbe courant-tension vers les potentiels positifs par les inducteurs adsorbés (en sens inverse de celui observé en polarographie). D'autre part, en raison de l'intervention possible de nombreux facteurs (l'intensité initiale i_0 est fonction de E_T, des concentrations de P_1 et de l'inducteur I, de la vitesse d'agitation du mercure, de la température), il est difficile de déterminer l'action spécifique sur ρ de chacun d'eux pris isolément. Plutôt que l'influence directe du potentiel cathodique, nous proposons de retenir le rôle qu'il joue sur la fixation de i_0, c'est-à-dire sur la vitesse à laquelle va s'effectuer la réduction. La plupart de nos expériences ont été conduites autant que possible à i_0 déterminé, en modifiant au besoin la valeur de E_T. En règle générale, à agitation constante, une valeur plus négative de E_T correspond à i_0 plus grand et diminue ρ.

5. Parmi les facteurs essentiels figure précisément la vitesse d'agitation du mercure, dont le rôle n'avait pas été évoqué jusqu'ici. De 3 % sans agitation, ρ passe à 20 % environ avec une très bonne agitation, les autres conditions étant optimales; cette remarque est d'autant plus importante que l'accroissement de l'agitation augmente également i_0 et que l'on attendrait par conséquent, une variation inverse de ρ.

6. Enfin, nous confirmons les observations antérieures relatives à l'effet de la température [(4), (5)]. Le rendement optique diminue lorsque la température augmente (0°C, 22 %; 20°C, 20 %; 40°C, 14 %; 55°C, 11 %).

Essai d'interprétation des résultats. — Pour expliquer l'induction asymétrique, Gourley et coll. (1) font appel au rôle bien connu que jouent les alcaloïdes dans la décharge catalytique de l'hydrogène. Ce mécanisme est rejeté par Kariv et coll. (5) car les deux phénomènes interviennent à des potentiels différents; ces derniers auteurs suggèrent la formation d'un complexe entre l'inducteur I et le composé de départ ou l'un des stades de la réduction. Pour ce qui concerne nos expériences, le rendement électrique étant quantitatif en acide mandélique, la participation du radical intermédiaire (à 1 F/mole) est exclue; les complexes envisageables sont donc, soit (IP_1), soit ($I\bar{C}$), c'est-à-dire un complexe formé par association de I et du carbanion $>\bar{C}$—OH.

Dans la première hypothèse, le complexe (IP_1) se présente à l'électrode sous une forme privilégiée (Eberson et Horner) (9), déduite des règles de Cram (10), ou, ce qui revient au même, P_1 arrive au contact d'une électrode rendue « asymétrique » par l'adsorption de I (Kariv). Il est certain que l'encombrement et la nature des substituants respectifs de P_1

et de I doivent jouer à la fois sur l'orientation privilégiée et la stabilité d'une association entre ces deux espèces. A cet égard, un argument peut être tiré du fait que le phénylglyoxylate de (−)-menthyle se réduit préférentiellement en *S* mandélate de (−)-menthyle, avec un rendement optique d'environ 4 %, calculé sur l'ester lui-même en utilisant les données de Mac Kenzie ([11]) sur les pouvoirs rotatoires des isomères purs.

Cependant, le rôle de (IP_1) ne peut être déterminant que dans la mesure où l'on admet ([9]) qu'il y a rétention de configuration lors du passage au carbanion. Mais, d'après d'autres auteurs ([12]), les carbanions se racémisent rapidement, de telle sorte que, dans certains cas, rien ne subsisterait de la configuration du complexe (IP_1); le rendement optique dépendrait donc essentiellement de la structure de l'environnement du carbanion pendant sa durée de vie, d'ailleurs régie par la cinétique de protonation.

La plupart de nos résultats expérimentaux s'expliquent mieux dans l'hypothèse d'un complexe ($I\bar{C}$), en particulier :

— L'effet sur le rendement optique d'une augmentation de i_0 est différent selon qu'elle provient de la variation de E_T (formation plus rapide de $\bar{C}$) ou du balayage plus efficace du mercure (renouvellement de I disponible et diffusion accélérée de $\bar{C}$).

— Aux pH acides, le carbanion passe progressivement de la forme plane carbanion-acide, dans laquelle la charge est délocalisée par résonance (on note que l'ester éthylique de P_1 conduit, quelles que soient les conditions, à un rendement optique nul), à la forme carbanion-anion dans laquelle la charge reste localisée et où l'hybridation est sp^3. Pour les pH > 5 environ, il y a à la fois diminution de la vitesse de protonation du carbanion et disparition progressive de la forme protonée de l'inducteur, éventuellement responsable de la structure et de la stabilité du complexe ($I\bar{C}$).

Pour terminer, il semble que l'on puisse espérer relier la configuration absolue du produit final à la nature de l'inducteur. Alors que la réduction du phénylglyoxylate de (−)-menthyle en l'absence d'inducteur donne le *S* mandélate, elle conduit, en présence de strychnine, au *R* mandélate, de même configuration que l'acide mandélique obtenu dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) R. N. Gourley, J. Grimshaw et P. G. Millar, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1278; *J. Chem. Soc.*, (C), 17, 1970, p. 2318.
(2) L. Horner et D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, 1968, p. 5889; 1971, p. 1241 et 1245.
(3) L. Horner et D. Skaletz, *Tetrahedron Lett.*, 1970, p. 1103 et 3679.
(4) L. Horner, D. Degner et D. Skaletz, *Chem. Ing. Techn.*, 44, 1972, p. 209.
(5) E. Kariv, H. A. Terni et E. Gileadi, *Electrochimica Acta*, 18, 1973, p. 433.
(6) M. B. Fleury et J. C. Dufresne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 844.
(7) A. Mac Kenzie et H. B. P. Humphries, *J. Chem. Soc.*, 1909, p. 1105.
(8) C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 690; 1972, p. 4841.
(9) L. Eberson et L. Horner, dans MM. Baizer, *Organic Électrochemistry*, Dekker, New-York, 1973, p. 872.
(10) D. J. Cram et F. A. Abd Elhafez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5828.
(11) A. Mac Kenzie, *J. Chem. Soc.*, 1904, p. 1249.
(12) E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Mac Graw-Hill, New-York, 1962, p. 384.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Rennes (Beaulieu),
Avenue du Général Leclerc,
35000 *Rennes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réactifs nucléophiles sur des dérivés de la bicyclo-*[3.2.1] *octène-*3 *one-*2. *Obtention d'époxy-*3.4 *bicyclo-*[3.2.1] *octanones-*2. Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **Bernard Mège**, présentée par M. Ivan Peychès.

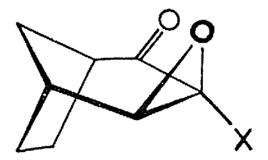
Le moyen d'accéder à l'*exo*-époxy-3.4 bicyclo-[3.2.1] octanone-2, ainsi qu'à ses dérivés α-halogénés, à partir de la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 et des halogéno-3 bicyclo-[3.2.1] octène-3 ones-2, est décrit. L'*exo*-époxy-3.4 bicyclo-[3.2.1] octanone-2, soumise à l'action des thiols, conduit aux alcoylthio-3 (ou arylthio-3) bicyclo-[3.2.1] octène-3 ones-2. Les époxydes *endo* correspondants n'ont pu être obtenus.

Dans le but d'élucider l'action des réactifs nucléophiles sur les oléfines du type R−CH=CXY (X = H, Br, Cl, SR, ...; Y = CN, COOR, COR), nous avons choisi d'étudier le comportement de substrats dont le squelette carboné est rigide et presque sans contrainte : les dérivés de la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 [1]. Dans ce qui suit, nous envisageons l'obtention d'oxirannes par action des ions hydroxyle sur les bromo-3 et chloro-3 bicyclo-[3.2.1] octène-3 ones-2 [[2], [3]], ou des hydroperoxyde sur ces deux énones halogénées, ainsi que sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2. Ce travail offre des apects stéréochimiques intéressants que la RMN permet d'analyser, en utilisant la technique de découplage de spin et les effets ASIS et LIS.

A. Obtention des *exo*-époxy-3.4 bicyclo-[3.2.1] octanones-2 [4]. — Lorsqu'on fait réagir la bromo-3 bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 avec un équivalent d'hydroxyde alcalin, en milieu eau-dioxanne, pendant 24 h à 25°, on isole (Rdt voisin de 90 %) l'*exo*-époxy-3.4 bicyclo-[3.2.1] octanone-2, (I). Traitée de la même façon, la chloro-3 bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 donne principalement (I) (réaction plus lente, Rdt de 60 % environ). (I) naît de la cyclodéshydrohalogénation de l'halohydrine α-cétonique intermédiaire. Des travaux en cours de publication nous ont montré la stéréosélectivité de l'addition-1.4 sur ces substrats : le nucléophile attaque suivant la face *exo*, pour venir occuper le site axial, en β du carbonyle, l'entité cyclohexanique du système obtenu étant sous forme chaise. D'autre part, par suite d'interactions entre dipôles, l'halogène en α du carbonyle occupe préférentiellement le site axial, de sorte que l'halohydrine diaxiale obtenue (non isolée) est particulièrement apte à évoluer vers (I) puisque la déshydrohalogénation est une *trans*-élimination.

L'époxyde (I) s'obtient aussi (Rdt de 80 à 90 %) en traitant la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 par l'eau oxygénée en milieu basique [5]. Soumises au même traitement les bromo-3 et chloro-3 bicyclo-[3.2.1] octène-3 ones-2 conduisent quantitativement aux bromo-3 et chloro-3 *exo*-époxy-3.4 bicyclo-[3.2.1] octanones-2, respectivement (II) et (III). La stéréosélectivité de ce type de réactions a déjà été constatée [[5], [6]].

B. Caractérisation des époxy-cétones *exo* :



(I) : X = H; F 104-108°; $É_9$ 105-106°; (II) : X = Br; F 62,5-63,5° (pentane); (III) : X = Cl; F 58-59° (pentane).

Infrarouge : (I) : 1 725, 1 246, 940 cm^{-1}.
(II) : 1 736, 1 230, 928 cm^{-1}.
(III) : 1 734, 1 232, 930 cm^{-1}.

RMN : caractéristiques réunies dans le tableau I [déplacements chimiques : δ (10^{-6}); constantes de couplage : J (Hz)].

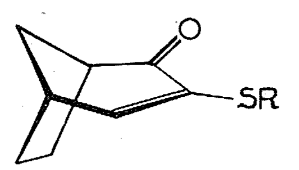
TABLEAU I

		(I)	(II)	(III)
H_3	δ	*ddd*, 3,02	–	–
	J (H_3-H_4)	3,6	–	–
	J (H_3-H_1)	1,5	–	–
	J (H_3-H_5)	< 0,5	–	–
H_4	δ	*dt*, 3,36	*dd*, 3,72	*dd*, 3,55
	J (H_4-H_3)	3,6	–	–
	J (H_4-H_5)	3,6	3,5	3,6
	J (H_4-H_{8anti})	0,75	0,75	0,75

La configuration *exo* de ces époxydes est confirmée par l'important blindage, effet du cycle époxydique, observé pour le proton $H_{8\,anti}$ [(4), (7)].

C. ACTION DES THIOLS SUR L'*exo*-ÉPOXY-3.4 BICYCLO-[3.2.1] OCTANONE-2. — L'époxyde (I), soumis à l'action des thiols en milieu alcalin (8), conduit (Rdts excellents) aux alcoylthio-3 (ou arylthio-3) bicyclo-[3.2.1] octène-3 ones-2, dont quelques caractéristiques sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II



R	F°	RMN proton H_4 (2) δ $(10)^{-6}$	RMN proton H_4 (2) J (Hz)
Me	52-53	*dd*, 6,61	6,8 et 1,0
Et	42-45	*dd*, 6,84	6,8 et 1,0
i-Pr	44-46	*dd*, 7,10	7,0 et 1,4
t-Bu	57-58	*dd*, 7,56	6,9 et 1,4
Ph	85-86	*dd*, 6,62	7,0 et 1,3

D. ESSAIS D'OBTENTION DES ÉPOXY-CÉTONES *endo* CORRESPONDANTES. — La bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 a été engagée dans des réactions (9) pouvant donner naissance à une halohydrine (diaxiale, hydroxyle en α, halogène en β), susceptible d'évoluer vers l'*endo*-époxy-3.4 bicyclo-[3.2.1] octanone-2; un seul produit a été isolé, la bicyclo-[3.2.1] octanedione-2.3, existant principalement sous forme énolique :

Infrarouge : 3 480, 1 728, 1 692, 1 588 cm^{-1}.

RMN (²) : forme énolique : H_4, *dd*, $\delta = 7{,}60.10^{-6}$, J = 7,0 et 1,1 Hz; forme dicétonique : 2 H_4, *m* large, $\delta = 3{,}60$ à $4{,}90.10^{-6}$.

Cette dicétone peut résulter de l'isomérisation de l'époxyde *endo*, mais il est plus vraisemblable qu'elle provient de la déshydrohalogénation de l'halohydrine envisagée plus haut.

Engagés dans les mêmes réactions, les substrats bromé et chloré sont retrouvés inchangés (la formation de l'halohydrine intermédiaire est stériquement impossible).

Des résultats complémentaires, concernant la réactivité des trois époxy-cétones décrites, feront l'objet de Communications ultérieures.

Les spectres infrarouges (solutions dans CCl_4) ont été réalisés sur un « Beckman IR. 8 ». Ceux de RMN sur un « Varian T. 60 » (solvant : $CDCl_3$; référence interne : TMS); *d* : doublet, *t* : triplet; *m* : multiplet. Les microanalyses des produits nouveaux sont bonnes.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(¹) R. R. SAUERS, R. A. PARENT et H. M. HOW, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2907.
(²) C. W. JEFFORD, S. MAHAJAN, J. WASLYN et B. WAEGELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2183.
(³) C. W. JEFFORD, J. GUNSHER, D. T. HILL, P. BRUN, J. LE GRAS et B. WAEGELL, *Organic Syntheses*, 51, 1971, p. 60.
(⁴) L'espace *exo* contient le pont méthylénique; la dénomination anti est prise par rapport au pont fonctionnel.
(⁵) J. L. PIERRE, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 159 et réf. cit.
(⁶) En série terpénique : E. KLEIN et G. OHLOFF, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1091.
(⁷) H. TANIDA, K. TORI et K. KITAHONOKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3212.
(⁸) M. A. TOBIAS, J. G. STRONG et R. P. NAPIER, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1709.
(⁹) R. G. CARLSON et R. ARDON, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 216; C. O. GUSS et R. ROSENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2549.

Groupe de Recherches de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude par polarisation de fluorescence de l'effet de l'oxydation sur l'organisation des structures lipidiques lamellaires.* Note (*) de MM. **Jean-François Faucon** et **Claude Lussan**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les vésicules sphériques à paroi bimoléculaire (liposomes) préparées en irradiant aux ultrasons les dispersions aqueuses de phospholipides sont depuis quelques années l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de leur analogie avec les zones lipidiques des membranes biologiques. L'irréproductibilité de certains résultats obtenus avec ces systèmes, en particulier les mesures de perméabilité, a conduit quelques auteurs à se pencher sur les effets des ultra-sons sur les propriétés chimiques et physiques des lipides [(1), (2)]. Ils ont ainsi montré que la lécithine naturelle subit au cours du traitement deux formes de dégradation : oxydation des chaînes aliphatiques insaturées et rupture de liaisons covalentes avec formation de lysophosphatides et d'acides gras libres.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études portant sur l'effet de ces modifications moléculaires sur le degré d'organisation de la structure obtenue par dispersion des lipides dans l'eau. Nous avons essayé de répondre à cette question en étudiant la polarisation de fluorescence de la dansylphosphatidyléthanolamine fixée dans des dispersions aqueuses de lécithine naturelle. La polarisation de la radiation émise par une molécule fluorescente est en effet fonction de la mobilité et de la durée de vie à l'état excité de cette molécule : elle doit donc permettre de mettre en évidence les éventuelles variations de viscosité qui se produisent au sein d'une couche lipidique bimoléculaire, ce que nous avons d'ailleurs pu vérifier grâce à l'étude des transitions de fusion des chaînes aliphatiques de la dimyristoyl et de la dipalmitoylphosphatidylcholine (3).

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — La lécithine naturelle est extraite des œufs, suivant la méthode de Singleton et coll. (4). La dansylphosphatidyléthanolamine résulte de la condensation de la L-α-dipalmitoyléthanolamine et du chlorure de 5-diméthylamino-naphtalène-1-sulfonyle, d'après la méthode de Shechter et coll. (5). Les ultrasons sont obtenus au moyen d'un générateur « Annemasse F 50 » et les mesures de densité optique effectuées avec un spectrophotomètre d'absorption « Cary 16 ». Enfin, les taux de polarisation de fluorescence P sont mesurés sur un appareil construit au laboratoire. Les mesures de polarisation de fluorescence nécessitent en principe l'utilisation d'échantillons limpides, la diffusion de la lumière incidente et émise ayant pour effet d'entraîner une diminution apparente du taux de polarisation. Toutefois, nous avons vérifié (3) que cet effet de la diffusion de la lumière peut être rendu négligeable en diaphragmant les faisceaux incidents et émis au moyen de fentes horizontales de 1 mm, suivant la méthode de Teale (6). Tous les résultats présentés ici sur les dispersions lipidiques opalescentes ont été obtenus au moyen de ce dispositif expérimental.

EFFET DE L'OXYDATION. — L'oxydation des lipides polyinsaturés met en jeu une série de phénomènes complexes qui se traduisent notamment par des modifications importantes du spectre d'absorption ultraviolette (1). C'est ainsi que lorsque l'on conserve un échantillon de lécithine naturelle sans prendre de précautions particulières, par exemple à l'air et à la température ambiante, on peut noter au cours du temps l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 233 et 270-280 nm (*fig.* 1). Ces bandes correspondraient à la forma-

tion de doubles et triples liaisons conjuguées, première étape de l'oxydation ([1]). On dispose donc ainsi, par la mesure de la densité optique à 233 nm, d'un moyen simple permettant de mesurer l'état d'oxydation de la lécithine.

Il est alors possible d'évaluer l'effet de l'oxydation sur le degré d'organisation de la structure lamellaire, par la mesure du taux de polarisation de la dansylphosphatidyléthanolamine fixée dans des dispersions aqueuses de lécithine préparées aux différents stades de l'oxydation. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2, où nous avons porté le taux de polarisation P en fonction de la densité optique à 233 nm de la lécithine

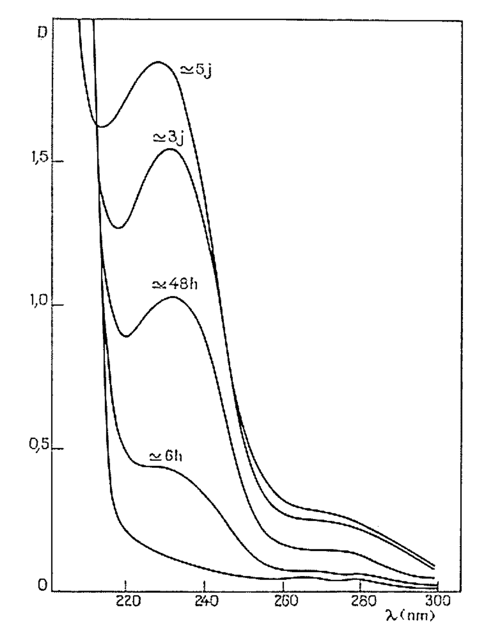


Fig. 1. — Effet de l'oxydation sur le spectre ultraviolet de la lécithine naturelle. Spectres obtenus dans le méthanol, à une concentration de 0,5 mg/cm^3, sur un spectrophotomètre « Cary 16 », au moyen de cuves quartz « Hellma » de 1 cm.

utilisée, les mesures de densité optique étant faites sur une solution de lécithine dans le méthanol, à une concentration de 0,5 mg/cm^3. On peut ainsi constater que P augmente d'une manière très importante au fur et à mesure que l'oxydation de la lécithine est plus avancée.

Ces résultats montrent que les perturbations induites par l'oxydation au niveau de l'organisation de la structure lamellaire sont considérables. La variation de P, qui passe de 0,120 à environ 0,190, soit une augmentation de près de 60 %, ne peut vraisemblablement pas s'expliquer uniquement par une modification de la durée de vie du marqueur de fluorescence, et semble donc indiquer une rigidification importante de la couche lipidique.

Effet des ultrasons. — Nous avons représenté sur la figure 3 le taux de polarisation de la dansylphosphatidyléthanolamine fixée dans des dispersions de lécithine naturelle en fonction de la durée du traitement aux ultrasons. Pour une série de traitements effectués à l'air dans des conditions identiques, on constate que le taux de polarisation subit au cours

du temps une augmentation régulière, d'autant plus importante que la concentration en lécithine est faible. Au contraire, lorsque le traitement est effectué sous azote, et à une concentration en lécithine relativement élevée de manière à réduire au minimum l'effet d'éventuelles traces d'oxygène, aucune variation du taux de polarisation ne peut être décelée au bout de 3 h de traitement.

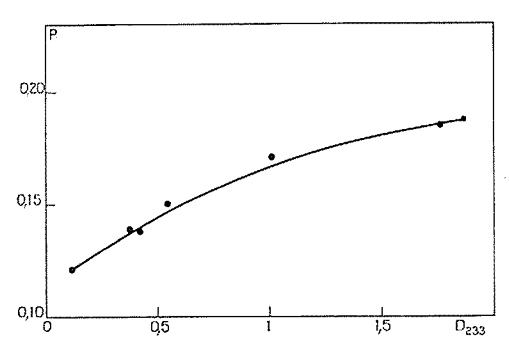


Fig. 2. — Taux de polarisation de la dansylphosphatidyléthanolamine fixée dans des dispersions de lécithine naturelle en fonction de la densité optique à 233 nm de la lécithine. La densité optique de la lécithine est mesurée dans le méthanol, à une concentration de 0,5 mg/cm³.

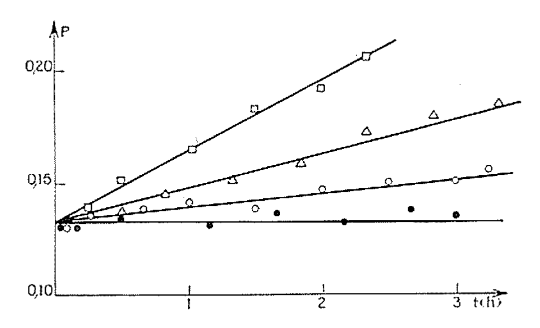


Fig. 3. — Taux de polarisation de la dansylphosphatidyléthanolamine fixée dans des dispersions de lécithine naturelle en fonction de la durée du traitement aux ultrasons.

(*a*) Traitements effectués à l'air : □——□ $C_{lec} = 0,3$ mg/cm³; △——△ $C_{lec} = 3$ mg/cm³; ○——○ $C_{lec} = 30$ mg/cm³.

(*b*) Traitement effectué sous azote : ●——● $C_{lec} = 30$ mg/cm³.

Il semble donc que le phénomène observé soit essentiellement dû à une oxydation rapide de la lécithine sous l'effet conjugué des ultrasons et de l'oxygène de l'air. L'influence de la concentration en lécithine sur l'augmentation du taux de polarisation peut alors s'expliquer par le fait que la quantité d'oxygène dissous étant sensiblement constante d'une expérience à l'autre, le pourcentage de lécithine oxydée est d'autant plus grand que la concentration en lécithine est plus faible.

CONCLUSION. — Les résultats présentés ci-dessus montrent que la fluidité de l'environnement de la dansylphosphatidyléthanolamine fixée des des dispersions ou des vésicules de lécithine naturelle est profondément modifiée au cours de l'oxydation. On peut donc s'attendre à ce que l'ensemble des propriétés de la couche lipidique bimoléculaire soit

également perturbé. Il est par conséquent indispensable, lors de toute étude portant sur des lipides insaturés, ou *a fortiori*, sur des membranes biologiques, d'éviter toute oxydation des échantillons qui pourrait conduire à l'obtention de résultats irréproductibles ou incohérents. Cette condition se trouve assez bien réalisée, comme nous avons pu le vérifier dans le cas de la lécithine naturelle, en maintenant en permanence les échantillons sous atmosphère d'azote. Les liposomes de lécithine naturelle peuvent ainsi être conservés pendant plus d'une semaine sans dégradation apparente alors que, exposés à l'air, ils évoluent au bout de quelques jours, ou même de quelques heures lorsque certains composés tels que l'acide ascorbique, connus pour accélérer la vitesse d'oxydation des lipides ([7]), sont ajoutés au milieu.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

([1]) R. A. Klein, *Biochim. Biophys. Acta*, 210, 1970, p. 486.
([2]) H. O. Hauser, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 45, 1971, p. 1049.
([3]) J. F. Faucon et C. Lussan, *Biochim. Biophys. Acta*, 307, 1973, p. 459.
([4]) W. S. Singleton, M. S. Gray, M. L. Brown et J. L. White, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 53.
([5]) E. Shechter, T. Gulik-Krzywicki, R. Azerad et C. Gros, *Biochim. Biophys. Acta*, 241, 1971, p. 431.
([6]) F. W. J. Teale, *Photochem. Photobio.*, 10, 1969, p. 363.
([7]) M. E. Leibowitz et M. C. Johnson, *J. Lipid. Res.*, 12, 1971, p. 662.

Centre de Recherche Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet Smith-Topley dans la cinétique de déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Joly** et M. **Norbert Gérard**, transmise par M. Georges Champetier.

Les courbes de vitesse $v = f(P_{H_2O})$ et $v = f(m)$ obtenues lors de la thermolyse de l'oxalate de strontium monohydraté, présentent un accident. L'intensité du phénomène décroît avec l'abaissement de température. Il existe une température critique pour laquelle l'effet n'est plus observé. L'influence de la masse de l'échantillon sur la cinétique de réaction est également envisagée.

L'étude cinétique de la déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté fait apparaître comme dans le cas de l'oxalate de manganèse dihydraté [1] et de l'oxalate de calcium monohydraté [2] une variation anormale de la loi de vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau imposée; toutefois ce système présente l'avantage pour l'étude

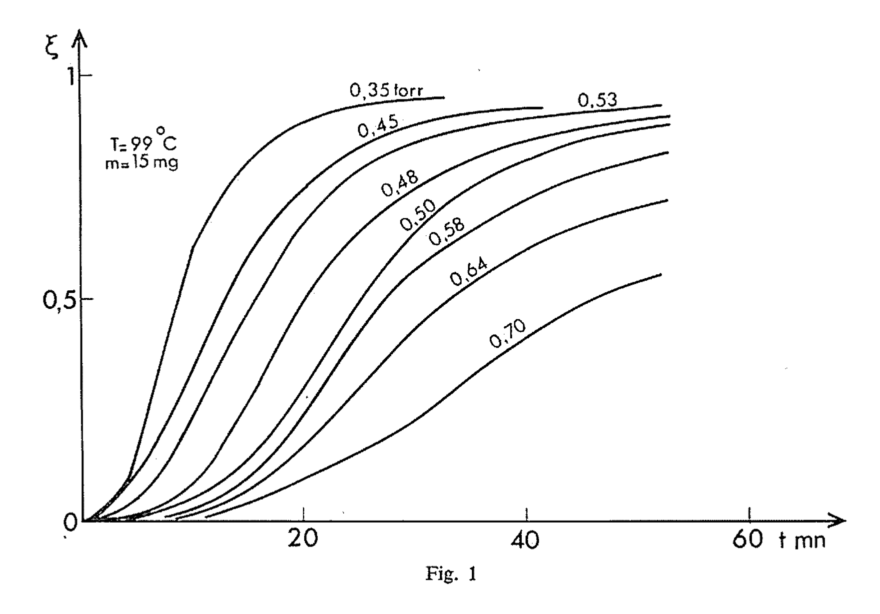


Fig. 1

de ce phénomène, en fonction des facteurs pression, température et masse, d'une part, de ne mettre en jeu qu'une molécule H_2O dans la réaction de décomposition :

$$SrC_2O_4, H_2O \rightleftarrows SrC_2O_4 + H_2O$$

d'autre part, d'être situé dans un domaine de pressions (0,35-0,70 Torr) contrôlables avec une précision satisfaisante.

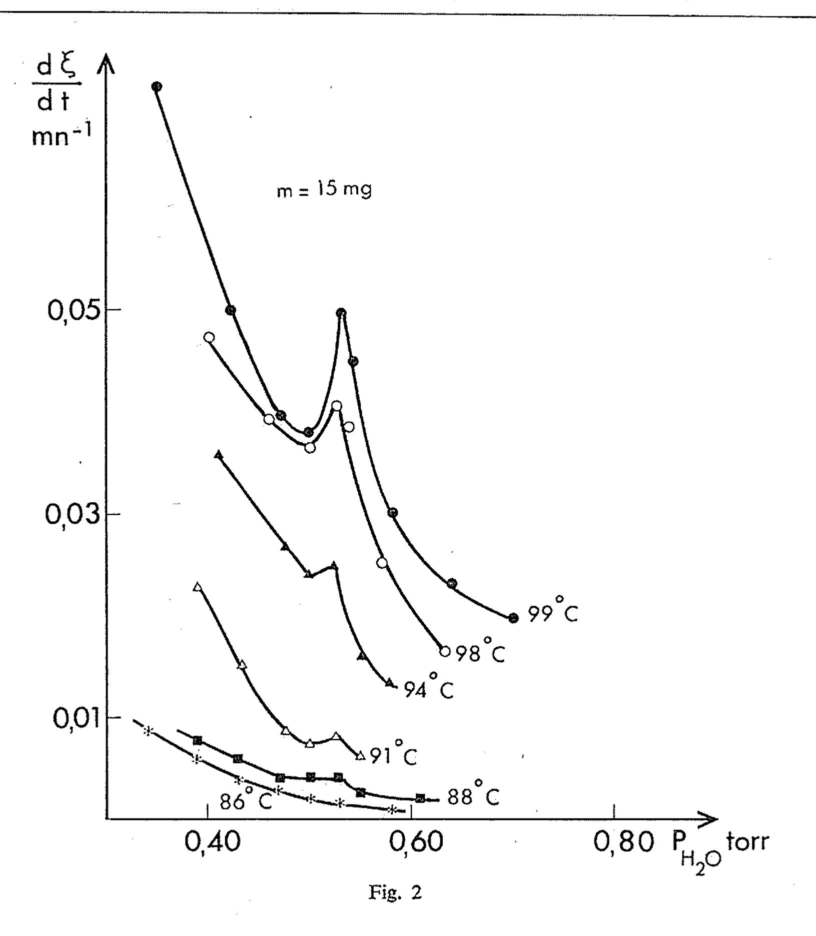


Fig. 2

La thermolyse a été conduite dans une thermobalance, type Mac-Bain, sur des échantillons de granulométrie comprise entre 60 et 100 μ et dont la masse fixée dans une première série d'expériences à 15 mg est étalée sur une nacelle de platine de diamètre 15 mm; l'épaisseur du lit correspond dans ce cas à la superposition de quatre monocouches. L'établissement des conditions expérimentales est réalisé de la manière suivante : l'échantillon étant maintenu à −10°C, on procède à un dégazage sous 10^{-4} Torr. Dans un premier temps, on élève la température jusqu'à la valeur choisie en programmant simultanément l'augmentation de tension de la vapeur d'eau de manière que celle-ci soit toujours supérieure à la tension de décomposition du produit (par exemple, pression imposée : 25 Torr à 99°C pour une pression de décomposition de 18 Torr). Dans un deuxième temps, la pression est amenée à sa valeur définitive par pompage et par mise en communication de l'enceinte réactionnelle avec un générateur de vapeur d'eau « type point froid » ([3]). Les pressions de 0,40 à 0,70 Torr sont fixées par la température de la glace (−21°C, −26°C) et sont connues avec une précision de 0,02 Torr.

Des expériences ont été faites à 99°C, pour une masse de 15 mg d'oxalate de strontium monohydraté dans un domaine de pression de vapeur d'eau allant de 0,35 à 0,70 Torr.

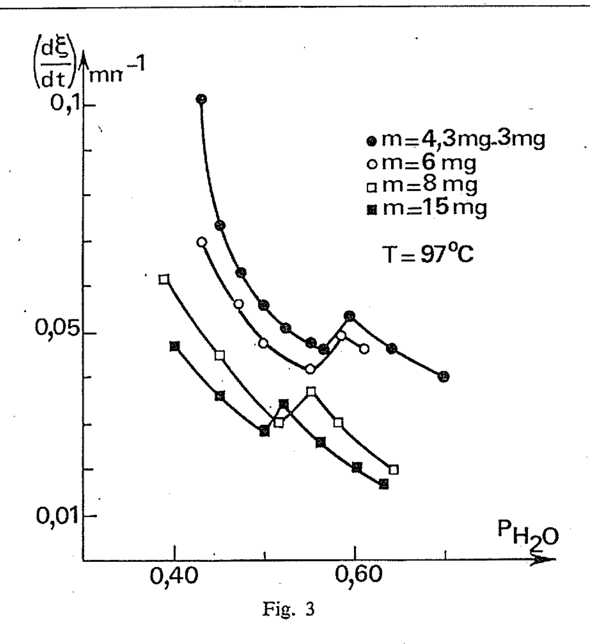


Fig. 3

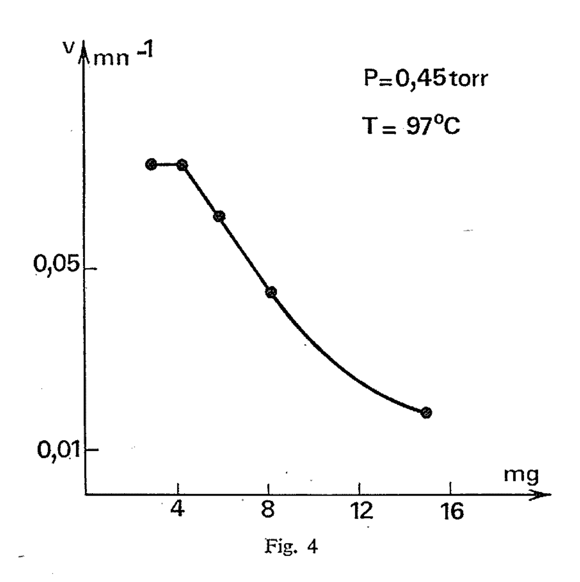


Fig. 4

La figure 1 représente l'avancement de la déshydratation en fonction du temps $\xi = f(t)$ où ξ est défini comme le rapport de perte de masse à un instant donné t à la perte de masse totale enregistrée sur le thermogramme. Ces courbes sont transformables en l'une d'elles dans une affinité par rapport au temps. Le degré d'avancement global $\xi = 0{,}3$, situé dans la partie linéaire des graphes de la fonction $\xi = f(t)$ a été choisi pour le calcul de $(d\xi/dt)$. Sur la figure 2 sont portées les valeurs de $(d\xi/dt)_{\xi=0{,}3}$ en fonction de la pression de vapeur d'eau; les courbes obtenues pour différentes températures font apparaître une anomalie

caractéristique [2]; de plus, une donnée importante de cette famille est la variation d'amplitude de l'anomalie en fonction de la température : l'intensité décroît avec la température et à partir de 86°C la fonction $(d\xi/dt)_{\xi=0,3} = f(P_{H_2O})$ devient continûment décroissante.

La figure 3 représente la famille de courbes $(d\xi/dt)_{\xi=0,3} = f(P_{H_2O})$ obtenues à température constante (T = 97°C) pour différentes masses d'échantillon comprise entre 16 et 3 mg; dans ces conditions l'épaisseur du lit passe de quatre monocouches à la monocouche pour une taille de grains de l'ordre de 60 μ. On constate alors la conservation de l'allure générale de la courbe de vitesse sans variation dans l'intensité de l'anomalie même quand la masse de l'échantillon est divisée par 4. La figure 4, $(d\xi/dt) = f(m)$ pour une pression de vapeur d'eau égale à 0,45 Torr montre que la vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse, croît pour des masses initiales d'échantillon décroissantes (16 à 4,3 mg) et qu'elle devient indépendante de ce paramètre pour une valeur de 3 mg, valeur pour laquelle l'anomalie dans la courbe de vitesse en fonction de la pression est conservée.

En conclusion, l'étude cinétique de la déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté en fonction des paramètres, pression de vapeur d'eau, température et masse de l'échantillon met en évidence : d'une part la variation d'intensité de l'anomalie avec la température; d'autre part la conservation de cette anomalie, quelle que soit la masse de l'échantillon (c'est-à-dire l'épaisseur du lit) même dans le cas où la vitesse devient indépendante de ce facteur.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) M. L. Smith et B. Topley, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 321.
(2) D. Dollimore, T. E. Jones et P. Spooner, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 2809.
(3) A. Tiselius et S. Brohoit, *Z. Physik Chem.*, A, 168, 1934, p. 248-256; F. Lavanant, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
U. E. R., M. I. P. C.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

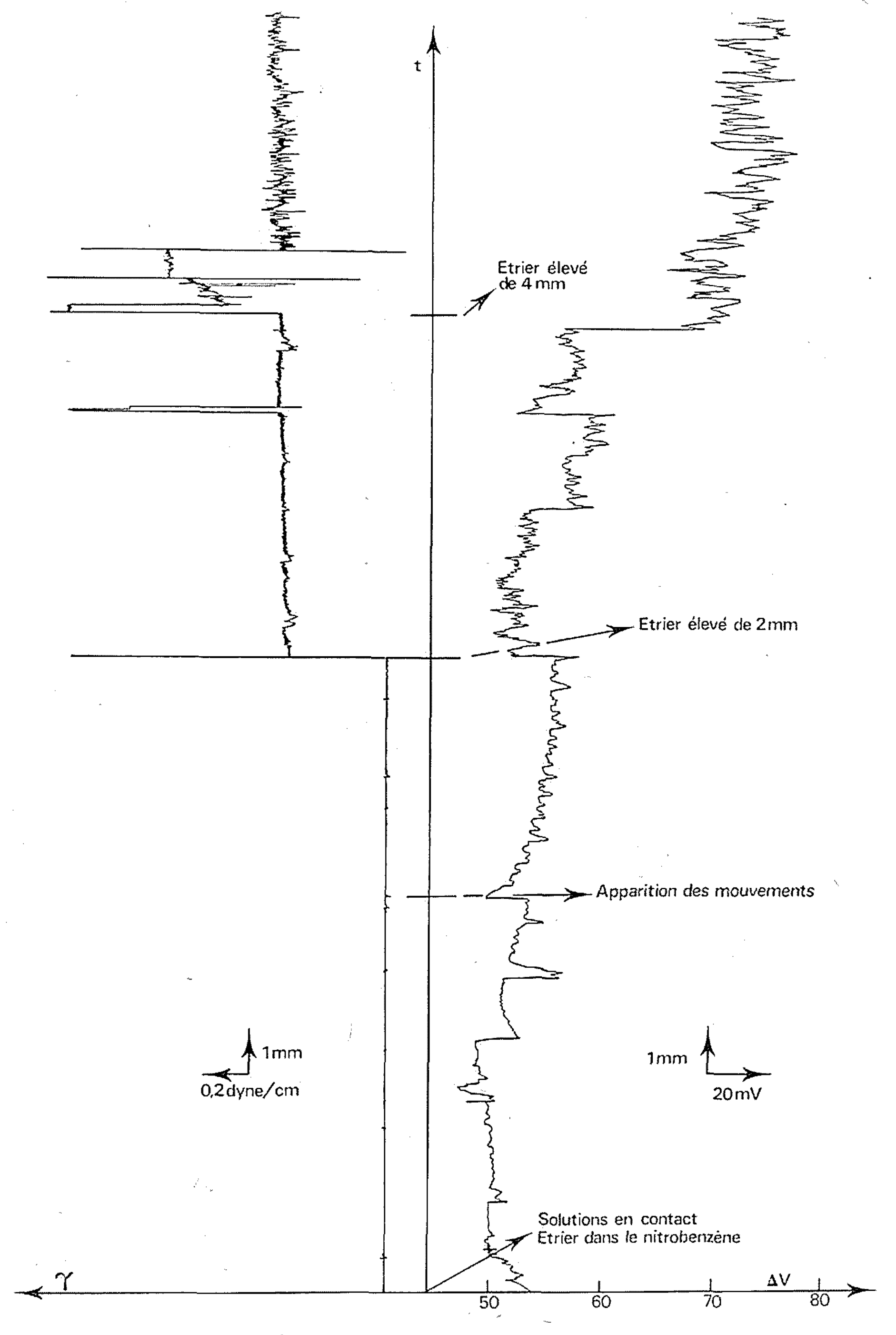
CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur des « mouvements » apparaissant spontanément dans le plan de l'interface de deux phases liquides non miscibles hors d'équilibre de partage.* Note (*) de Mmes **Monique Dupeyrat** et **Evelyne Nakache**, transmise par M. Georges Champetier.

On décrit des mouvements qui apparaissent spontanément dans certaines conditions à l'interface de deux phases non miscibles hors d'équilibre. Ils sont attribués à des modifications de tension interfaciale provoquées par les variations de la différence de potentiel entre les deux phases dues à un déséquilibre local de concentration.

Les mouvements à deux dimensions qui vont être décrits sont différents des mouvements interfaciaux spontanés à trois dimensions signalés pour la première fois par l'un des auteurs [1]. Rappelons que ces derniers ont été observés lorsqu'on superpose dans un bécher en verre « pyrex » une solution aqueuse d'halogénure alcalin à une solution dans le nitrobenzène d'un sel d'ammonium quaternaire à longue chaîne tensioactif, dont les concentrations sont très différentes des concentrations d'équilibre du système. Ce déséquilibre peut aussi être obtenu par passage de courant électrique dans un système à l'équilibre de partage. On constate qu'un mouvement apparaît d'abord à l'interface sous forme de vagues qui déforment le ménisque interfacial au contact de la paroi du bécher et se déplacent le long de cette paroi. Leur amplitude augmente rapidement ce qui entraîne une déformation de toute l'interface. Ces mouvements ont été attribués à une modification locale de la courbure du ménisque due à une variation de la tension interfaciale provoquée par le déséquilibre de concentration des solutions au contact. Ils n'apparaissent pas dans un bécher en polythène. Ce résultat a conduit Guastalla [2] à proposer une interprétation suivant laquelle les propriétés échangeuses de cations du verre seraient à l'origine d'une différence de mouillabilité de la paroi vis-à-vis des phases liquides ce qui entraînerait une modification de la courbure du ménisque.

Les mouvements dont il est question dans ce travail et qui apparaissent dans le plan de l'interface, ne mettent pas de paroi en jeu. On les observe par exemple lorsqu'on dépose à la surface d'une solution saturée d'iodure de potassium dans le nitrobenzène saturé d'eau une grosse goutte d'une solution de chlorure d'octadécyltriméthylammonium ($C_{18}Cl$) dans l'eau saturée de nitrobenzène de telle façon qu'elle ne touche pas la paroi du récipient. On constate après quelques minutes un déplacement de la goutte à la surface du nitrobenzène en même temps qu'apparaissent à l'interface des traces d'émulsion blanchâtre qui permettent de matérialiser les mouvements de cette dernière. On remarque en effet à l'interface l'apparition puis la disparition de plages claires c'est-à-dire de zones d'où l'émulsion est absente.

Dans une autre série d'expériences, nous avons introduit dans les mêmes conditions une goutte d'une solution d'iodure de potassium dans le nitroéthane saturé d'eau dans une solution de $C_{18}Cl$ dans de l'eau saturée de nitroéthane additionnée de saccharose pour que les densités des deux phases soient identiques. On observe d'abord l'apparition des mouvements interfaciaux que nous venons de décrire puis la goutte « oscille » et se déplace par saccades à l'intérieur de la phase aqueuse. Ces mouvements spontanés apparaissent seulement dans un certain domaine de concentration qui varie suivant la nature des solutés employés. Ils ne se manifestent pas si les deux phases ont été préalablement amenées à l'équilibre de partage.



Variation de la tension interfaciale γ et de la différence de potentiel ΔV en fonction du temps, lorsqu'on élève l'étrier après l'apparition des mouvements.

Le « mouvement » à l'interface qui semble être à l'origine des déplacements de la goutte pourrait être dû au fait que des molécules tensioactives quittent l'interface ou y arrivent par électroadsorption (3). Ce phénomène, qui peut apparaître à l'interface de deux liquides non miscibles a pour origine l'adsorption d'ions tensioactifs qui migrent sous l'effet d'un champ électrique. Dans le système étudié la différence de potentiel qui provoque ce champ est due aux concentrations des divers espèces présentes (4). Elle varierait en fonction du déséquilibre local de ces concentrations.

Pour vérifier cette interprétation on a procédé différemment. On superpose les deux solutions dans un bécher paraffiné au niveau de l'interface ce qui empêche l'apparition de mouvements à trois dimensions. Un étrier [*voir* par exemple (3)] de platine irridié paraffiné accroché au levier d'une balance de torsion est plongé dans le nitrobenzène. Au bout de quelques minutes, des traces d'émulsion apparaissent laissant subsister des plages claires qui se déforment en même temps qu'on observe une variation de la différence de potentiel interfacial. On élève alors l'étrier dans l'eau de telle sorte qu'il soulève un ménisque, ce qui modifie la torsion du fil de la balance. La force qui s'exerce alors sur l'étrier, mesurable à partir de l'angle de torsion, est proportionnelle à la tension interfaciale. Les variations de cette tension sont repérées grâce aux déplacements, amplifiés optiquement et enregistrés, d'un petit miroir solidaire du fil de la balance. Deux fils de platine paraffinés sauf à leur extrémité plongent dans chacune des phases au voisinage de l'interface et non loin de l'étrier. Un millivoltmètre branché entre ces sondes permet d'enregistrer la variation de la différence de potentiel entre les deux phases.

On observe :

1° que des plages claires apparaissent et disparaissent sur les flancs du ménisque en coïncidence avec des variations de tension interfaciale;

2° qu'il y a coïncidence entre une variation de différence de potentiel et une modification de la tension interfaciale, bien qu'il y ait un léger retard de la seconde par rapport à la première;

3° que les variations de tension interfaciale et les « mouvements » sont d'autant plus importants que la hauteur du ménisque est plus grande, comme le montrent les courbes représentées sur la figure.

Ces instabilités ne semblent pas être provoquées par un effet de solvant, comme dans les expériences signalées jusqu'alors (5) mais elles seraient liées à un déséquilibre de concentration.

Ces mouvements nous paraissent pouvoir être étudiés entre autres comme « modèles » de certains mouvements de locomotion d'organismes élémentaires qu'on pourrait attribuer à des ondulations de leur membrane (6).

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) M. Dupeyrat et J. Michel, *XXe réunion C.I.T.C.E.*, Strasbourg, 1969, p. 346; *Biological aspect of Electrochemistry* (*Experientia*, suppl. 18, 1971, p. 269-273).

(2) J. Guastalla, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 17.

(3) J. Guastalla, *Proc. Inter. Congr. Surface Activity 2nd*, London, 3, 1957, p. 112.

(4) M. Dupeyrat, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 306.

(5) J. T. Davies et E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, London, 1963, p. 322.

(6) *Aspects of Cell Motility* (*Symp. Soc. exp. biol.*, XXII, Cambridge University Press, 1968).

Laboratoire de Chimie Physique
de l'Université de Paris VI,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de l'existence d'un maximum d'activité de la décharge électrique au cours de la dissociation primaire du chlorure de nitrosyle dans un champ électrique alternatif.* Note (*) de MM. **André Savall, Germain Lacoste** et **René Routié**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique de la dissociation primaire du chlorure de nitrosyle dans un champ électrique alternatif montre que la constante de vitesse de la réaction passe par un maximum aigu pour une certaine valeur du produit (pression × distance interélectrode).

On a précédemment étudié la cinétique de décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif [(1), (2)] en fonction des paramètres tension V et fréquence F. Il a été signalé qu'à température T et pression p déterminées, la constante de vitesse peut s'exprimer par la relation (3) :

$$k = k_0 (V - V_S) F, \quad (1)$$

où V_S représente le potentiel de seuil au-dessous duquel l'effluve n'est plus réalisable.

Cette loi a été également vérifiée pour la dissociation primaire du chlorure de nitrosyle. La réaction est suivie par spectrométrie de masse et par repérage manométrique. La première étape de la décomposition est une réaction du premier ordre représentée par le schéma

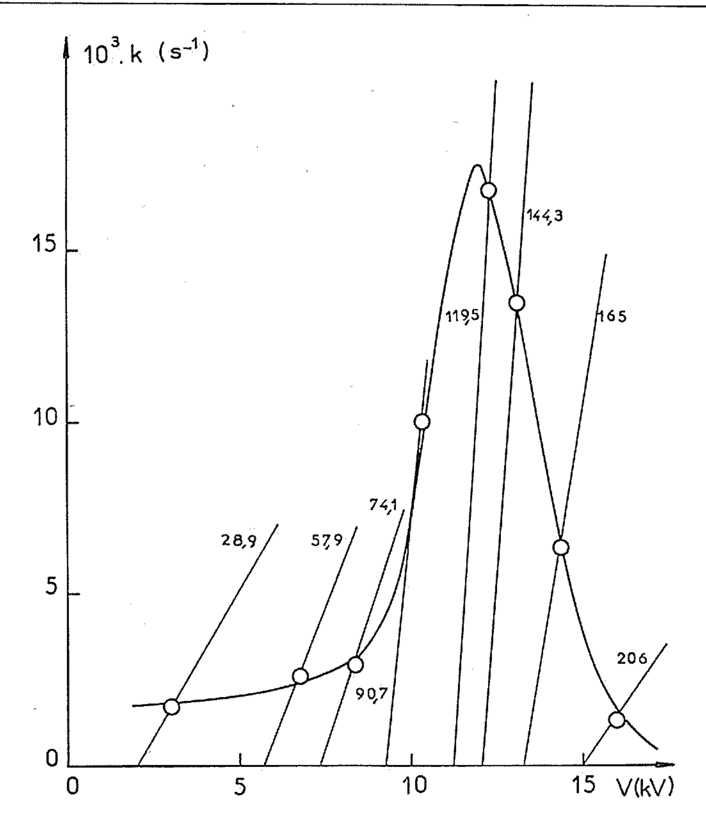
$$2NOCl \rightleftarrows 2NO + Cl_2.$$

Cette réaction est suivie de la décomposition du monoxyde NO en oxygène et azote moléculaires (2).

L'objet de la présente Note est de signaler les variations de la constante de proportionnalité k_0 de la relation (1) lorsque l'on fait varier la pression d'introduction du chlorure de nitrosyle dans des ozoniseurs comportant un diélectrique de verre et une électrode centrale en laiton.

A cette fin, on a porté sur la figure, comme pour les oxydes d'azote (3), les droites représentant les variations de la constante de vitesse k en fonction de la tension V pour l'un de ces effluveurs alimenté en courant à la fréquence de 50 Hz. Chaque droite, tracée pour une valeur donnée de la pression d'introduction du chlorure de nitrosyle, détermine par son intersection avec l'axe des abscisses un potentiel de seuil. Pour un effluveur d'espacement interélectrode $d = 5{,}5$ mm, on a étudié la vitesse à l'origine de la réaction pour des valeurs du paramètre $p.d$ comprises dans un intervalle allant de 28,9 à 206 mmHg.cm. Le point noté sur chacune des droites de la figure représente la constante de vitesse k pour une tension V supérieure de 1 000 V à la tension de seuil V_S. On compare ainsi les valeurs de la constante de vitesse k pour un même produit $(V - V_S)$ F. Le coefficient k_0 passe par un maximum aigu pour $p.d$ égal à environ 120 mmHg.cm. On retrouve ce maximum situé à la même valeur du produit $p.d$ avec des effluveurs verre-laiton de distances interélectrodes différentes.

Ainsi, il existe pour la dissociation primaire du chlorure de nitrosyle des conditions optimales pour obtenir une cinétique de réaction particulièrement favorable. On peut



Variation de la constante de vitesse pour différentes pressions et pour une tension d'alimentation $V = V_S + 1\,000$ (volts). Le nombre accompagnant chaque droite indique la valeur du produit $p.d$ en mmHg.cm.

F = 50 Hz; d = 0,55 cm; t = 25°C.

établir à partir des résultats précédemment obtenus [(2), (3)] et des travaux de Manley (4) que ces conditions correspondent à un maximum de l'efficacité dans l'utilisation de l'énergie consommée par le gaz.

Des études sont actuellement en cours avec les oxydes d'azote déjà étudiés pour tenter de retrouver un phénomène semblable, s'il existe.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) J. Mahenc, R. Bes et G. Lacoste, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 665.
(2) R. Bes, G. Lacoste et H. El Khemiri, *J. Chim. Phys.*, 1973, p. 433.
(3) G. Lacoste, R. Bes, A. Savall et P. Symonds, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 289.
(4) T. C. Manley, *Trans. Electrochem. Soc.*, 84, 1943, p. 83.

Institut du Génie chimique
chemin de la Loge,
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'effet Hall dans les solutions électrolytiques très diluées.* Note (*) de MM. **Gilbert Rovetto, François Rossel** et Mme **Geneviève Morand,** présentée par M. Ivan Peychès.

Ce travail donne les résultats des mesures de la tension de Hall à l'aide du dispositif précédemment décrit, il contient en outre le calcul d'erreur et les conclusions.

Dans une Note précédente (1) nous avons suggéré la possibilité de vérifier le caractère markovien du mouvement brownien décrit par l'équation de Langevin en comparant les valeurs de la tension de Hall obtenues par l'expérience à celles calculées à l'aide des relations

$$R_H = \frac{1}{n_1 e_1} \frac{|\mu_1|-|\mu_2|}{|\mu_1|+|\mu_2|}, \tag{1}$$

$$V_H = R_H \frac{IB}{d}, \tag{2}$$

dans lesquelles R_H est exprimé en $m^3.A^{-1}.s^{-1}$, n en nombre d'ions par mètre cube, $e_1 = z_1 e$ (z = valence et $e = 1{,}6.10^{-19}$ A.s), μ en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$, B en $Wb.m^{-2}$, d en mètres, I en ampères et V_H en volts.

Dans une seconde Note (2) nous avons décrit le dispositif expérimental qui nous a permis de réaliser les mesures de tension de Hall.

Les résultats sont groupés dans les figures 1, 2, 3 et 4 et dans le tableau. Les figures 1 et 2 représentent les variations de la tension de Hall en fonction de l'induction magnétique pour deux valeurs différentes du courant d'excitation et quatre valeurs de la concentration.

La figure 3 représente la variation de la tension de Hall en fonction du courant d'excitation pour différentes valeurs de l'induction magnétique et quatre valeurs de la concentration.

La figure 4 représente la variation du coefficient de Hall en fonction de la concentration pour des valeurs fixes du courant et de l'induction magnétique.

Dans ces figures chaque point représente la valeur moyenne effectuée sur une dizaine de mesures. On y observe la linéarité entre V_H et B, I.

Le tableau met en évidence l'écart entre la valeur de R_H déduite de la mesure et celle calculée à partir de la relation (1).

TABLEAU

Concentration (mole/l)	Moyen R_H mesuré	R_H calculé	Écart (%)
10^{-4}	$9{,}8 .10^{-5}$	$6{,}66.10^{-5}$	32
2.10^{-4}	5,6 »	3,33 »	40
3.10^{-4}	3,3 »	2,22 »	38
4.10^{-4}	1,9 »	1,67 »	21
5.10^{-4}	1,75 »	1,33 »	23,5
6.10^{-4}	1,45 »	1,11 »	23

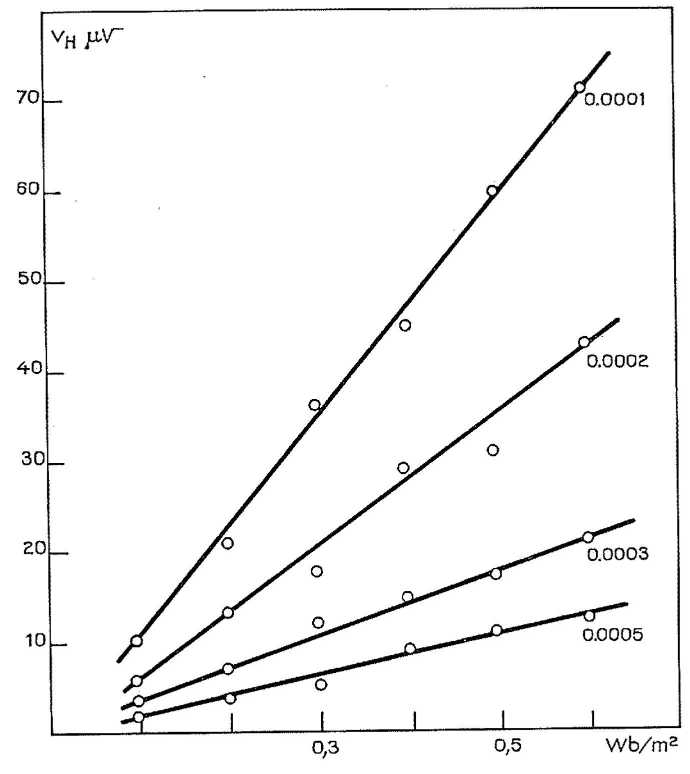


Fig. 1. : $V = f(B)$, $I = 0,5$ mA.

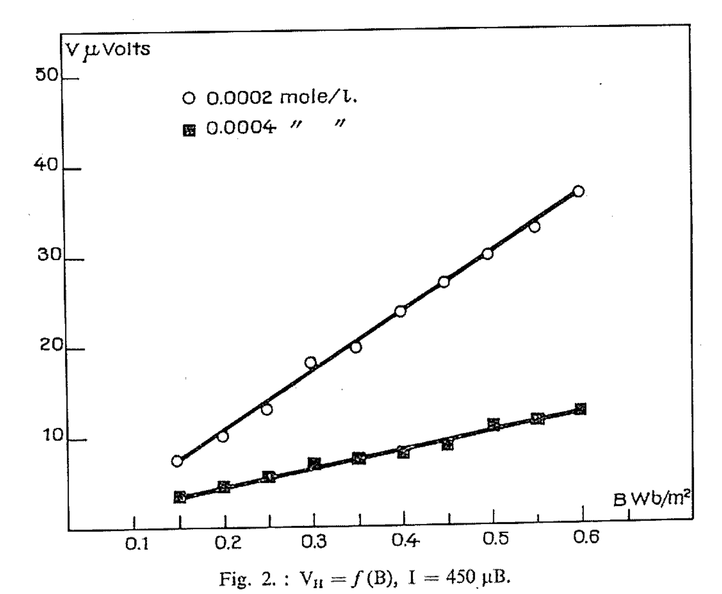


Fig. 2. : $V_H = f(B)$, $I = 450$ µB.

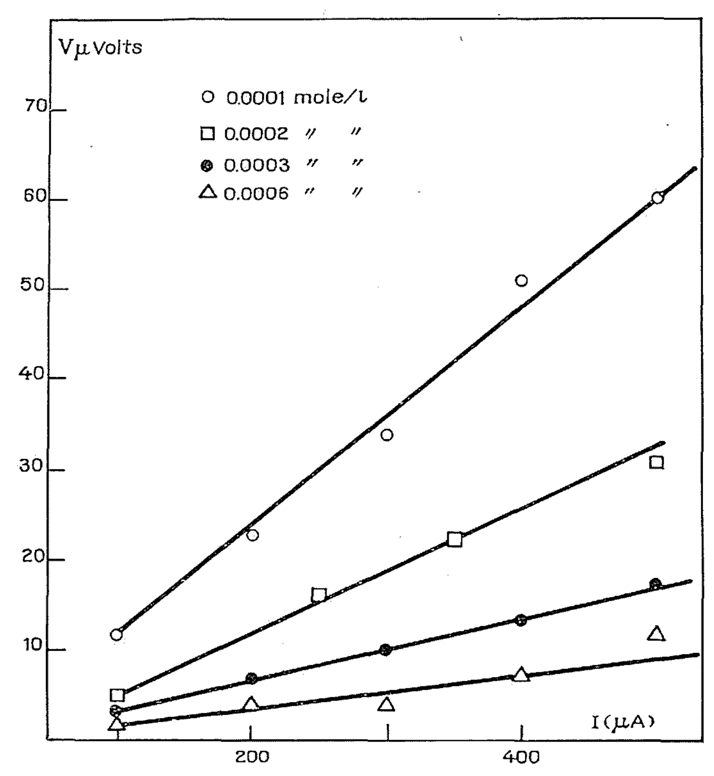


Fig. 3. : $V = f(I)$, $B = 0.5$ Wb/m².

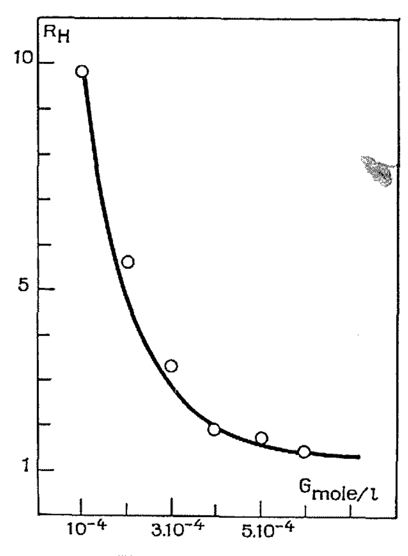


Fig. 4. : $R_H = f(G)$.

CALCUL D'ERREUR. — Sachant que $R_H = V_H\, d/IB$, l'erreur relative commise sur R_H est

$$\frac{\Delta R_H}{R_H} = \frac{\Delta V_H}{V_H} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta B}{B}.$$

Les erreurs relatives sur V_H et I sont de 5/100 pour les erreurs de lectures, pour B elle est de l'ordre de 2/100 et l'erreur sur l'épaisseur est de 7/100, de sorte que $\Delta R_H/R_H \sim 19/100$ pour une concentration donnée.

Les mesures obtenues nous permettent de vérifier la théorie élémentaire de l'effet Hall. En effet on observe une linéarité quasi parfaite de la tension de Hall détectée en fonction d'une part du courant d'excitation et d'autre part de l'induction magnétique. Cependant, l'incertitude relative de l'ordre de 19 % sur nos mesures, qui sont néanmoins systématiquement supérieures aux valeurs obtenues par calcul, ne nous permet pas d'émettre une hypothèse solide sur le caractère markovien ou non du phénomène.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Physique générale,
4, place Jussieu,
75320 Paris.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des volumes molaires partiels des ions dans le méthanol, l'éthanol et le diméthylformamide par la mesure des densités et des potentiels de vibration ultrasonore des solutions d'électrolytes dans ces solvants.* Note (*) de MM. **Fumio Kawaizumi** et **Raoul Zana**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La mesure systématique des densités et des potentiels de vibration ultrasonore des solutions d'électrolytes dans le méthanol, l'éthanol et le diméthylformamide a permis d'obtenir les volumes molaires partiels des ions dans ces trois solvants.

La seule méthode expérimentale permettant l'obtention des volumes molaires partiels des ions [1] utilise la combinaison des résultats des mesures de densité [2] et de potentiel de vibration ultrasonore (PVU) [3] des solutions d'électrolytes. En effet, la mesure des densités fournit le volume molaire partiel à dilution infinie $\overline{V}^0_s$, de l'électrolyte dissous [2] qui est égal à la somme $\overline{V}^0_- + \overline{V}^0_+$ des volumes molaires partiels de l'anion et du cation. D'autre part, la valeur Φ du PVU donne une seconde équation entre $\overline{V}^0_+$ et $\overline{V}^0_-$ [1]. La connaissance du nombre de transport t_+ du cation pour l'électrolyte considéré et de l'amplitude u de la vitesse imprimée par les ultrasons au solvant permet alors la détermination de $\overline{V}^0_+$ et $\overline{V}^0_-$ à partir des valeurs de $\overline{V}^0_s$ et Φ. Cette méthode a permis la première détermination expérimentale des volumes molaires partiels des ions dans l'eau [1].

TABLEAU I

	Méthanol			Éthanol			DMF		
Sel	$\overline{V}^0_s$	t_+	Φ	$\overline{V}^0_s$	t_+	Φ	$\overline{V}^0_s$	t_+	Φ
$LiNO_3$	–	–	–	5,1	0,390	–	6,9	0,304	–22
NaCl	–4,5	0,463	5,5	4,5 (b)	0,482	3	5,9 (b)	0,352	16
NaBr	1,0 (a)	0,444	–26	6,1	0,460	–24,5	6,6	0,358	–24
NaI	11,1 (a)	0,418	–57,5	17,2	0,430	–68	23,1	0,364	–53,5
$NaNO_3$	11,3	0,425	–10	15,3 (b)	0,432	–14,5	17,2	0,343	–9
KF	–8,6	0,557	22	–	–	–	–	–	–
KCl	5,7	0,500	9,5	13,1 (b)	0,518	12,5	13,0 (b)	0,359	16
KBr	11,2 (a)	0,482	–21	–	–	–	14,1	0,365	–14
KI	21,1 (a)	0,455	–49	25,8	0,466	–46,5	30,5	0,371	–53,5
KNO_3	19,8	0,461	–6	23,9 (b)	0,469	–5	24,3	0,350	–8
RbCl	11,3	0,516	46	18,9 (b)	0,533	39	17,0 (b)	0,370	45
RbI	–	–	–	31,6	0,481	–18,5	34,0	0,383	–21
$RbNO_3$	26,1 (b)	0,478	28,5	29,7 (b)	0,484	19,5	28,3	0,361	26,5
CsCl	17,8	0,538	79	26,7 (b)	0,547	71	–	–	–
CsI	32,9	0,492	16	39,4	0,495	8	40,4	0,397	–4,5
$CsNO_3$	32,6 (b)	0,499	62,5	37,5 (b)	0,498	51,5	34,8 (b)	0,376	49,5
NH_4Cl	17,1	0,525	–4,5	21,8	0,486	–7	18,9 (b)	0,413	–3
NH_4I	32,1	0,479	–63,5	35,0	0,434	–	34,9	0,425	–68
NH_4NO_3	–	–	–	33,1	0,437	–25	30,3	0,403	–17

(a) Valeurs calculées à partir des mesures de densités d'autres auteurs [*voir* (6)].
(b) Résultats obtenus en utilisant la loi d'additivité.

Le travail décrit dans cette Note a consisté en l'extension des mesures réalisées dans l'eau à trois solvants organiques : le méthanol, l'éthanol et le diméthylformamide (DMF). A cet effet des mesures systématiques de densité et de PVU ont été réalisées sur une série de solutions d'électrolytes uni-univalents dans ces trois solvants.

DÉTERMINATION DES VOLUMES MOLAIRES PARTIELS DES ÉLECTROLYTES. — Les densités ont été mesurées à l'aide d'un densimètre digital [4]. Les valeurs des $\overline{V}_s^0$ (en cm^3/mole), obtenues par extrapolation à concentration c nulle des courbes : volume molaire apparent $= f(c^{1/2})$, et celles de t_+, calculées à partir des résultats compilés par Kratochvil et Yeager [5], sont données dans le tableau I. L'erreur sur les valeurs de $\overline{V}_s^0$ est d'environ ± 1 cm^3/mole.

POTENTIELS DE VIBRATION ULTRASONORE. — Ils ont été mesurés à l'aide d'un dispositif semblable à celui utilisé précédemment [1]. La cellule de mesure comporte un dispositif permettant d'éviter l'apparition d'ondes stationnaires [6]. Les mesures ont été effectuées à des concentrations comprises entre 3.10^{-5} et 3.10^{-2} M. Comme le prévoit la théorie [3] le PVU dépend peu de c aux concentrations comprises entre 3.10^{-4} et 3.10^{-2} M. Aux c plus élevés le PVU diminue, vraisemblablement du fait d'interactions interioniques [6]. Les valeurs de Φ (en microvolts) données dans le tableau I ont été choisies dans le domaine de concentration dans lequel l'effet est constant et les interactions négligeables. Elles ont été obtenues dans des conditions d'irradiation correspondant à u = 10,35 cm/s lorsque la cellule contient des solutions aqueuses de PVU connus [1].

CALCULS DES VOLUMES MOLAIRES PARTIELS DES IONS. — Une méthode graphique [6] a permis d'obtenir u_{Methanol} = 11,75 cm/s, u_{Ethanol} = 11,1 cm/s et u_{DMF} = 10,5 cm/s. Ces valeurs et les résultats du tableau I permettent le calcul des volumes molaires partiels des ions ($\overline{V}_i^0$). Les résultats sont donnés dans les colonnes (*a*) du tableau II qui contient également les écarts quadratiques moyens sur les $\overline{V}_i^0$. La comparaison des sommes $\overline{V}_i^0+\overline{V}_j^0$ et des différences $\overline{V}_{i'}^0-\overline{V}_{j'}^0$, calculées à partir des résultats du tableau II à celles obtenues à partir du tableau I nous a amené à recalculer les $\overline{V}_i^0$ en utilisant les $\overline{V}_s^0$ du tableau I et en adoptant comme références les valeurs de $\overline{V}_{Cl^-}^0$ et $\overline{V}_{NO_3^-}^0$, pour le méthanol,

TABLEAU II

Volumes molaires partiels des ions en centimètres cubes par mole à 25°C.
Les valeurs des écarts quadratiques moyens sont données entre parenthèses.

Ion	Méthanol (*a*)	Méthanol (*b*)	Méthanol (*c*)	Éthanol (*a*)	Éthanol (*b*)	Éthanol (*c*)	DMF (*a*)	DMF (*b*)	DMF (*c*)
Li^+	–	−17,9	–	–	−19,2	−20,2	−24,1	−26,4	−19,4
Na^+	−18,6 (1,6)	−17,1	−16,1	−9,8 (3,5)	−9,8	−10,5	−22,1 (3,6)	−16,3	−9,1
K^+	−4,9 (2,0)	−7,3	−6,3	−2,5	−0,4	−1,9	−11,0 (3,0)	−9,0	−2,0
Rb^+	−2,8	−1,7	−0,7	6,9	5,5	3,9	−10,3 (2,2)	−5,0	2,0
Cs^+	3,3	4,8	5,8	15,2	13,3	11,7	1,6	1,5	8,5
NH_4^+	3,1	4,1	5,1	7,0	8,9	6,8	−2,4 (1,2)	−3,1	3,9
F^-	−1,2	−1,3	−2,3	–	–	–	–	–	–
Cl^-	13,0 (2,0)	13,0	12,0	12,5 (2,6)	12,5	15,0	24,7 (3,1)	22,0	15,0
Br^-	17,1	18,3	17,3	20,8	15,1	16,6	33,3	22,9	15,9
I^-	30,0	28,2	27,2	26,7 (3,4)	26,7	27,7	43,8 (4,5)	39,0	32,3
NO_3^-	27,5 (2,6)	27,5	–	23,8 (1,6)	23,8	25,8	33,3 (2,0)	33,3	26,6

de $\overline{V}^0_{Cl^-}$, $\overline{V}^0_{NO_3^-}$ $\overline{V}^0_{I^-}$, et $\overline{V}^0_{Na^+}$, pour l'éthanol et de $\overline{V}^0_{NO_3^-}$ pour le DMF. Les résultats obtenus sont donnés dans les colonnes (*b*) du tableau II.

Pour les ions en solution aqueuse ([1]) la méthode utilisée dans ce travail a donné des résultats très proches de ceux obtenus au moyen de deux méthodes empiriques [([7]), ([8])]. Nous avons appliqué ces méthodes aux ions en solvant organique ([6]). La méthode d'extrapolation de Conway, Verrall et Desnoyers ([7]) conduit pour le méthanol et le DMF à des valeurs des $\overline{V}^0_i$ complètement erronées ce qui indique sa non-applicabilité aux ions en solvant organique. D'autre part la méthode de Mukerjee ([8]) qui suppose que le $\overline{V}^0_i$ d'un ion dépend seulement de son rayon et non du signe de sa charge donne des résultats satisfaisants pour les deux alcools (qui comme l'eau comportent un groupe OH) mais fournit des résultats erronés pour le DMF comme le montrent les colonnes (*c*) du tableau II.

Outre l'obtention des valeurs des $\overline{V}^0_i$ dans le méthanol, l'éthanol et le DMF, ce travail a donc permis de souligner les limitations des méthodes empiriques de détermination des $\overline{V}^0_i$. Nous examinons dans la Note suivante les informations que les valeurs des $\overline{V}^0_i$ sont susceptibles de fournir sur les interactions ions-solvants organiques.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) R. Zana et E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 521 et 4241.
([2]) F. Millero, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 147.
([3]) P. Debye, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 13; J. Bugosh, E. Yeager et F. Hovorka, *Ibid.*, 15, 1947, p. 592.
([4]) J. François, R. Clément et E. Franta, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1577.
([5]) B. Kratochvil et H. Yeager, *Forts. Chem. Forsch.*, 27, 1972, p. 1.
([6]) F. Kawaizumi, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Strasbourg, 1973.
([7]) B. Conway, R. Verrall et J. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 2738.
([8]) P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 740.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules.
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Prévision du régime de détonation des explosifs condensés par la cinétique chimique.* Note (*) de M. **Michel-Louis Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que la décomposition thermique d'un solide S en gaz selon l'acte élémentaire S → Gaz pouvait s'écrire, d'après la théorie des vitesses absolues de réaction : $V = (k\,T/h)\,(e^{-E_0/RT})\,C_s$, le terme $e^{-E_0/RT}$ représentant la constante d'équilibre d'activation $S \leftrightarrows S^*$ égale à $K^* = C_s^*/C_s$, où :

k est la constante de Boltzman;

h la constante de Planck;

T la température absolue à laquelle la réaction s'effectue;

E_0 l'énergie d'activation de la réaction;

C_s la concentration en molécules S dans la surface, et

C_s^* la concentration en complexe activé dans la surface.

K^* est généralement très inférieur à l'unité dans la plupart des réactions chimiques et les valeurs d'énergies d'activation formelles de l'ordre de 7-10 kcal.mole représentent assez bien l'ordre de grandeur des vitesses de déflagration des explosifs solides les plus rapides que l'on connaisse. Toutefois, ces explosifs, lorsqu'ils sont aptes à détoner, ont des vitesses de détonation qui sont quelque 10^5 fois plus élevées que leur vitesse de déflagration.

Pour rendre compte de ce fait, on a admis que par suite des conditions régnant dans la zone de réaction de détonation — notamment les pressions très élevées — les molécules de l'explosif étaient susceptibles, par compression, de s'activer et, la concentration C_s^* en molécules activées dans la surface, de s'élever considérablement. La constante d'équilibre d'activation K^* peut alors être supérieure à 1 et les molécules activées, à la limite, recouvrir totalement la surface de la réaction. Dans ce cas, la connaissance de la constante d'équilibre n'est plus nécessaire et il est suffisant pour exprimer la vitesse de la réaction, de revenir au postulat de la théorie d'Eyring.

$$V = \nu C_s^* = \frac{k\mathrm{T}}{h} C_s^0.$$

La vitesse linéaire V_l s'écrit :

$$V_l = \frac{V}{\rho_s} = \frac{k\mathrm{T}}{h}\,\frac{C_s^0}{\rho_s} = \frac{k\mathrm{T}}{h} d. \qquad (1)$$

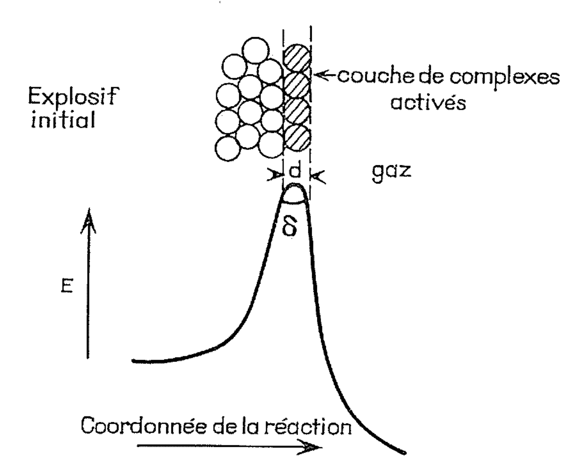
$\mathcal{M}$ étant la masse moléculaire de l'explosif, ρ_s la densité et d le diamètre moyen de la molécule d'explosif. Si l'on prend

$$\mathrm{T} = 300\ \mathrm{K},$$

$$\frac{k\mathrm{T}}{h} = 6.10^{12}\ \mathrm{s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad d = 10^{-7}\ \mathrm{cm},$$

on tire $V_l = 6\,000\ \mathrm{m.s^{-1}}$, ordre de grandeur des vitesses de détonation des explosifs condensés ($6\,000 < V_l < 9\,000\ \mathrm{m.s^{-1}}$).

Cette relation très simple peut être retrouvée à partir des surfaces d'énergies potentielles. La vitesse de la réaction est déterminée par la vitesse à laquelle les complexes activés traversent le sommet de la barrière de longueur δ le long de la coordonnée de la



réaction. Le temps mis par un complexe, considéré comme une molécule pour franchir cette barrière est $h/k\,T$. La vitesse moyenne de franchissement de la barrière de potentiel sera

$$\bar{v} = \frac{\delta}{h/kT} = \frac{kT}{h}\,\delta.$$

Cette expression s'identifie à l'expression (1) si l'on assimile à l'état stationnaire l'épaisseur d'une couche monomoléculaire d'explosif à la longueur du sommet de la barrière de potentiel le long de la coordonnée de réaction.

Ainsi, la représentation à l'échelle moléculaire des interactions entre atomes lors d'un acte chimique élémentaire trouve sa justification à l'échelle macroscopique du modèle que nous avons présenté. A ce point de vue, les réactions de détonation des explosifs solides se présentent en quelque sorte comme des *réactions cohérentes* et offrent la possibilité d'étudier expérimentalement la structure et les propriétés du complexe activé en tant qu'état de la matière.

Comme conséquence de cette approche cinétique de la détonation, on peut conclure que la vitesse de détonation représente la vitesse maximale à laquelle un système chimique, s'il est explosif, peut évoluer. Le raisonnement précédent est susceptible de généralisation à d'autres types de réactions impliquant des transformations se propageant au sein de solides, de liquides ou de gaz. Nous proposons de donner à ce domaine de la cinétique chimique le nom d'*hypercinétique*, défini conventionnellement par la condition $K^* \geqq 1$, l'état standard étant défini pour des concentrations unitaires.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) M. L. Bernard, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 545.

Groupe de Recherche
de Chimie physique de la Combustion,
E. R. A. n° 160 *au C. N. R. S.,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Aspect cinétique et morphologique de la résorption du métal au cours de la réaction de sulfuration du fer par la vapeur de soufre.* Note (*) de MM. **Michel Lambertin** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Paul Laffitte.

La vitesse de formation du sulfure de fer $Fe_{1-x}S$ à partir de fer en fil de 15/100 de millimètre de diamètre est fixée pendant la plus grande partie de la transformation par la diffusion cationique (E = 21 kcal). L'influence de la pression ($P^{0,4}$) correspond à une association forte des défauts. Les mécanismes de formation, à l'intérieur du sulfure, d'évidements concentriques liés à la résorption du métal sont proposés.

Nous avons montré expérimentalement dans le cas de la sulfuration du cuivre que le transport de matière était assuré de façon prédominante à travers le composé protecteur par migration de lacunes cationiques [(1), (2)]. On constate en fin de réaction l'existence,

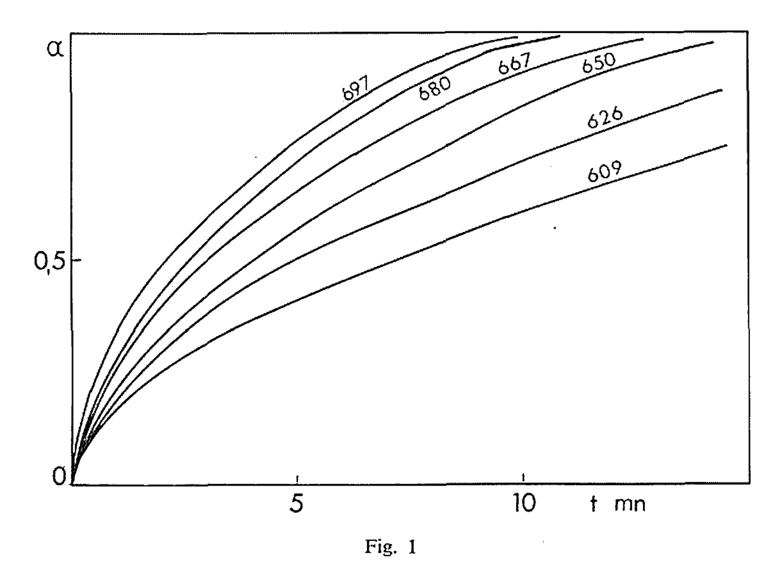


Fig. 1

sous la couche de sulfure, d'un évidement dont nous avons proposé le mécanisme de formation (3).

Ce phénomène de coalescence de lacunes avec apparition d'un évidement interne à la phase oxydée ou sulfurée n'a été que rarement mis en évidence sinon indirectement lorsqu'il provoque des décollements de la couche formée aux extrémités des éprouvettes métalliques de taille importante (4).

Nous nous proposons actuellement d'identifier les facteurs qui déterminent ou au contraire empêchent la formation de cet évidement partiel ou total.

De ce point de vue le système fer-soufre nous a semblé intéressant. La plupart des auteurs s'accordent en effet pour conclure à une diffusion prépondérante des ions fer vers l'interface externe à travers la couche protectrice de sulfure [(5) à (8)]. Certains envisagent la possibilité en fin de réaction d'une pénétration du soufre vers l'interface interne par des fissurations possibles de la couche couvrante [(6), (7)].

Nous avons repris, du point de vue cinétique et morphologique, l'étude de ce système sur des fils, travail qui fait suite à celui déjà effectué sur le métal pulvérulent ([5]).

Résultats expérimentaux. — L'étude cinétique a été réalisée sur des masses constantes de fil de fer de pureté 99,99 % de diamètre 0,135 mm, en thermobalance ([9]). La sulfuration a été réalisée sous des pressions de vapeur de soufre comprises entre $3,4.10^{-2}$ et $19,5.10^{-2}$ Torr et pour des températures variant entre 600 et 700°C. La réaction conduit à la formation du sulfure non stœchiométrique $Fe_{0,919}S$ dont nous avons déterminé la composition par méthode radiocristallographique selon les données de Arnold ([10]). Le coefficient d'expansion correspondant est $\Delta = 2,6$.

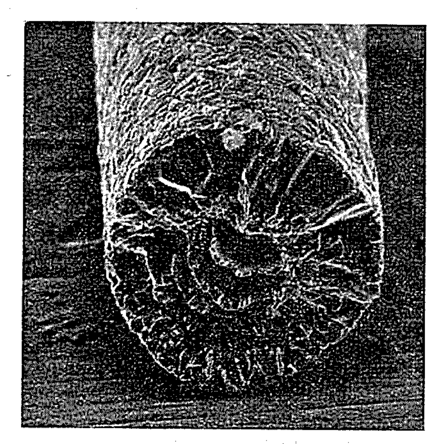


Fig. 2. — FeS, 685°C (G×135).

Dans ces conditions les courbes d'avancement de la réaction ont une allure « parabolique » compte tenu de la symétrie du solide (*fig.* 1). Elles sont parfaitement affines entre elles jusqu'à $\alpha = 0,6$ environ. L'énergie d'activation expérimentale est la même à tous les degrés d'avancement; elle est de 21 kcal. Nous avons d'autre part établi que la vitesse de réaction est proportionnelle à la puissance 0,48 de la pression de vapeur de soufre.

L'examen au microscope électronique à balayage de coupes de fils totalement sulfurés montre qu'un évidement partiel est apparu avec des décollements successifs de la couche protectrice (*fig.* 2).

Interprétation. — Si l'on représente schématiquement la coupe d'un fil totalement sulfuré (*fig.* 3), la partie que nous avons appelé zone 1 représente environ 60 % de la masse totale de sulfure. D'autre part le rayon intérieur de cette couche r_1 représente environ 1,1-1,2 fois le rayon R_0 du métal de départ. Enfin le creusement final correspond environ à 0,4-0,5 fois le volume dn métal initial.

Il est alors possible d'envisager le processus suivant : jusqu'au degré d'avancement $\alpha = 0,6$ environ l'étape élémentaire qui fixe la vitesse de la transformation est comme pour le cuivre l'étape de diffusion des lacunes cationiques dans la couche protectrice.

L'avancement de la réaction peut s'exprimer en tenant compte uniquement de cette étape et en introduisant un coefficient d'évidement égal à 1 :

$$k_v\, t = \frac{1}{\Delta+\varphi-1}\left[1+(\Delta+\varphi-1)\,\alpha\right]\mathrm{Log}\left[1+(\Delta+\varphi-1)\,\alpha\right] - \frac{1}{\varphi-1}\left[1+(\varphi-1)\,\alpha\right]\mathrm{Log}\left[1+(\varphi-1)\,\alpha\right] \quad (^{11}),$$

avec

$$k_v = \mathrm{ADK_1\,K_2\,K_3\,P},$$

A : constante d'intégration; K_i : pseudo-constante d'équilibre; P : pression de l'agent sulfurant.

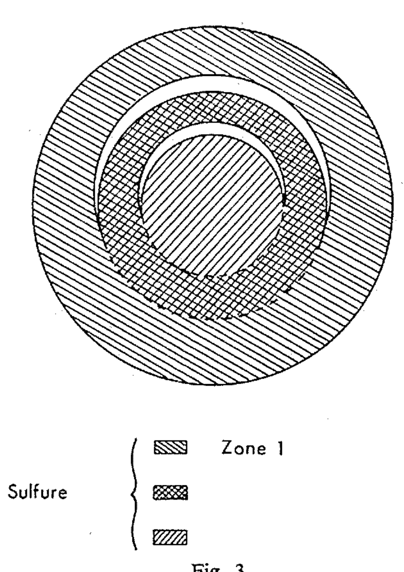


Fig. 3

Les transformées obtenues sont parfaitement linéaires jusqu'au degré d'avancement $\alpha = 0{,}6$ environ.

L'influence de la pression du soufre sur la vitesse de réaction est en accord avec ce que l'on doit obtenir pour le soufre diatomique dans l'hypothèse d'une association forte des défauts [11].

A ce stade, les tensions mécaniques au niveau de l'interface interne, que l'on calcule simplement si l'on considère que la couche de sulfure formée n'est soumise qu'à la pression de vapeur de soufre [[12], [13]] sont suffisamment importantes si l'on tient compte du fait que l'homogénéité du cylindre et sa symétrie ne sont pas totales, pour provoquer la rupture des ponts de métal qui relient les deux phases.

Il en résulte que la réaction ne peut se poursuivre jusqu'à son terme que si la vapeur de soufre pénètre par des fissurations de la couche de sulfure créées par la rupture ou si le métal sous-jacent se sulfure sous la tension de vapeur de soufre correspondant au

sulfure $Fe_{1-x}S$ selon un mécanisme mis en évidence pour le cuivre par Archarow ([14], [15]). Le fait que 1,1 $r_0 < r_1 <$ 1,2 r_0 tend à rendre la seconde hypothèse la plus vraisemblable.

Le processus décrit se répète évidemment ensuite de plus en plus fréquemment compte tenu de la diminution du rayon de fer résiduel et de la dissymétrie de la couche de sulfure formée due à la zone de contact entre métal et sulfure à la partie inférieure de l'échantillon.

(*) Séance du 6 août 1973.

(1) M. Lambertin et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 561.

(2) P. Barret, J. C. Colson et M. Lambertin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 927.

(3) J. C. Colson, M. Lambertin et P. Barret, *7th International Symposium on the Reactivity of Solids*, Bristol, juillet 1972, p. 283.

(4) A. Bruckmann, *Corrosion Science*, 7, 1967, p. 51.

(5) C. Mathiron, J. C. Colson et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 427.

(6) A. Dravniecks, *Industrial and engineering chemistry*, 43, n° 12, 1951, p. 2897.

(7) R. A. Meussner et C. E. Birchenall, *Corrosion*, 13, 1957, p. 677.

(8) S. Mrowec, J. C. Colson, G. Pawlowski et J. Podhorodecki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1707.

(9) M. Lambertin et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 561.

(10) R. G. Arnold, *Economic Geology*, 57, 1962, p. 72.

(11) P. Barret, *J. Chim. Phys.*, 1, 1973, p. 215.

(12) A. H. Cottrell, *The Mech. Prop. Mat.*, A. Wiley, 1957, p. 201-206.

(13) M. Lambertin et J. C. Colson, *Comm. Réu. Soc. Chim.*, Dijon, 7 avril 1973.

(14) W. J. Archarow, W. N. Koniew, F. B. Blankowa et N. A. Kroszatina, *Fiz. Met. Metallowied*, 18, 1964, p. 730.

(15) T. Werber, *Ceramika*, 23, 1972, p. 42.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

CATALYSE. — $MnMoO_4$, *catalyseur des réactions d'oxydoréduction dans le système* Mn_2O_3-Mn_3O_4. Note (*) de MM. **Jacek Ziolkowski** et **Pierre Courtine**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les études cinétiques réalisées en microanalyse thermique différentielle et en microthermogravimétrie sur le système redox Mn_2O_3-Mn_3O_4 montrent que les oxysels tels que $MnMoO_4$, $MnWO_4$, $Mg_xMn_{1-x}MoO_4$ catalysent la réduction à l'état solide de Mn_2O_3 et également l'oxydation de Mn_3O_4. Par contre les oxydes dont les liaisons chimiques ont un caractère beaucoup plus ionique tels que $MgMn_2O_4$ de type spinelle n'ont aucun effet sur ces réactions. Un mécanisme est proposé à partir des résultats expérimentaux.

Dans les conditions ordinaires de température et de pression, il est bien connu que le sesquioxyde de manganèse Mn_2O_3 est stable à l'air du point de vue thermodynamique et ne se décompose en oxyde Mn_3O_4 qu'aux températures élevées.

A l'air, ($p_{O_2} \neq 0,2$ atm) l'équilibre

$$(1) \qquad 3\,Mn_2O_3 \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} 2\,Mn_3O_4 + 1/2\,O_2$$

est déplacé vers la droite à la température de 871°C. Les vitesses des réactions (1 *a*) et (1 *b*) sont faibles comme c'est le cas pour beaucoup de réactions à l'état solide de ce type, et l'on n'atteint un véritable état d'équilibre qu'après un traitement thermique prolongé et isotherme.

Les cinétiques de décomposition de Mn_2O_3 effectuées à l'air par microthermogravimétrie (vitesse de chauffe, $v = 20$°C/mn) montrent que la perte de poids des échantillons d'oxyde ne débute qu'à 900°C et, après 2 h de traitement thermique à 950°C, la conversion en Mn_3O_4 n'atteint que 60 %. Au cours d'un refroidissement rapide on n'observe pas de réoxydation de l'échantillon.

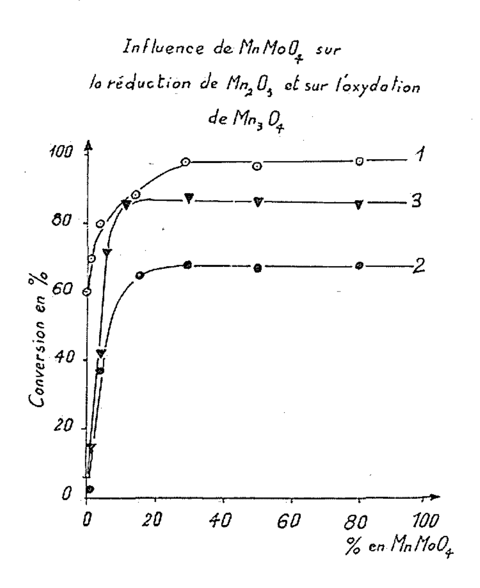
D'autre part, les mêmes expériences ($v = 20$°C/mn) réalisées sur Mn_3O_4 montrent que son oxydation débute à 530°C. Mais la vitesse est très faible et lorsque l'on atteint 900°C — température à laquelle commence la dissociation de Mn_2O_3 formé — on n'aboutit qu'à 17 % de conversion.

Enfin l'étude cinétique de la réaction à l'état solide :

$$(2) \qquad Mn_2O_3 + 2\,MoO_3 \rightarrow 2\,MnMoO_4 + 1/2\,O_2$$

réalisée pour des mélanges de différentes proportions en Mn_2O_3 et Mn_3O_4 ont donné les résultats suivants : pour des échantillons contenant un excès de Mn_2O_3, le sesquioxyde se décompose également vers 900°C, mais en présence de $MnMoO_4$, produit de la réaction (2), le processus de dissociation est beaucoup plus rapide. Le même fait est observé dans le cas des mélanges entre Mn_2O_3 et l'oxysel $MnMoO_4$ préparé séparément au préalable. D'autre part, la réaction d'oxydation de Mn_3O_4 en présence de MnMoO- est également accélérée; elle débute à 530°C comme dans le cas de Mn_3O_4 pur, mais on observe une brusque accélération de la réaction, indiquant une modification du mécanisme.

Ces faits expérimentaux montrent que le molybdate de manganèse $MnMoO_4$ possède une action catalytique sur les réactions d'oxydoréduction du système Mn_2O_3-Mn_3O_4. L'ordre de grandeur de cette influence dépend de la quantité de $MnMoO_4$ dans le mélange (*fig.*). Lorsque celle-ci est suffisamment grande, la vitesse de la réaction est constante. Cela prouve vraisemblablement que la réaction se développe sur toute la surface de Mn_2O_3 (ou de Mn_3O_4) et qu'elle se trouve précédée par un processus de diffusion superficielle. La courbe 1 montre la réduction de Mn_2O_3 ($v = 20^\circ C/mn$ jusqu'à 950°C, puis 2 h à 950°C); la courbe 2 montre la réoxydation du produit d'analyse 1 pendant le refroidissement ($v = 20^\circ C/mn$); la courbe 3 montre l'oxydation de Mn_3O_4 à 750°C.



Pour un taux x de mélange en $MnMoO_4$ inférieur à 15 % dans le cas de Mn_2O_3 ou pour $x < 10\,\%$ dans le cas de Mn_3O_4, la vitesse de la réaction augmente avec x. Dans ces domaines de composition la diffusion superficielle est trop lente, ou bien la quantité de $MnMoO_4$ n'est pas assez grande pour couvrir la surface de l'oxyde d'une couche suffisamment épaisse.

Pour rendre compte de cette action catalytique le mécanisme suivant est proposé : il y aurait transfert d'une molécule hypothétique « MoO_3 » du réseau de $MnMoO_4$ à celui de l'oxyde de manganèse suivant les bilans :

(3 *a*) $6\ Mn^AMoO_4 + 3\,Mn_2^BO_3 \rightarrow 6\,«Mn^AO» + 6\,Mn^BMoO_4 + 3/2\,O_2$,

(3 *b*) $6\,«Mn^AO» + O_2 \rightarrow 2\ Mn_3^AO_4$,

(3 *c*) $3\ Mn_2O_3 \rightarrow 2\ Mn_3O_4 + 1/2\,O_2$

et

(4 *a*) $6\ Mn^AMoO_4 + 2\,Mn_3^BO_4 \rightarrow 6\,«Mn^AO» + 6\,Mn^BMoO_4 + O_2$,

(4 *b*) $6\,«Mn^AO» + 3/2\,O_2 \rightarrow 3\ Mn_2^AO_3$,

(4 *c*) $2\ Mn_3O_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow 3\ Mn_2O_3$,

en désignant l'ion manganèse provenant du molybdate par la lettre A et celui provenant de l'oxyde par la lettre B.

Pendant ce transfert de la molécule hypothétique « MoO_3 » le réseau initial de $MnMoO_4$ doit libérer des ions Mn^{2+}, atomiquement dispersés et réagissant ensuite avec l'oxygène atmosphérique en s'oxydant, pour former l'oxyde de manganèse stable dans les conditions de température et de pression données. Selon un tel mécanisme les réactions d'oxydo-réduction seraient beaucoup plus rapides que dans le cas de grains bien cristallisés d'oxyde de manganèse où le processus lent de diffusion massique doit être le facteur limitant la vitesse d'avancement de la réaction.

Nous avons également mis en évidence l'action catalytique de $MnWO_4$ et des solutions solides $Mg_xMn_{1-x}O_4$, où un mécanisme semblable aux bilans (3) et (4) peut être invoqué. Par contre, l'oxyde $Mg_2Mn_2O_4$ de type spinelle ne donne aucun effet catalytique.

En se basant sur ces observations, on pourrait avancer l'hypothèse selon laquelle les oxysels dont les liaisons métal-oxygène ont un caractère mixte catalysent ce type de réaction entre oxydes ioniques. Par contre, les oxydes dont ces mêmes liaisons sont essentiellement ioniques n'ont aucune influence catalytique.

Les analyses thermogravimétriques des mélanges Mn_2O_3-$MnMoO_4$ montrent que la réduction de Mn_2O_3 débute dès 600°C. Pour des mélanges contenant plus de 15 % de $MnMoO_4$ ($x > 15$ %), la réduction atteint 15 % de conversion selon (1 *a*). Pour des mélanges plus pauvres en $MnMoO_4$ la conversion est moindre. Le traitement isotherme prolongé de ces mélanges à 750°C n'entraîne aucune augmentation de la conversion. Il semble que la dispersion de l'oxyde de manganèse puisse être la cause de ce fait. Tout se passe comme si la température d'équilibre thermodynamique entre deux oxydes d'un même métal à deux degrés d'oxydation différents est abaissée quand ils sont amenés sous pression constante dans un état de très grande dispersion. Le mécanisme proposé précédemment rend compte de la possibilité de formation d'un oxyde de manganèse très dispersé.

Un prochain Mémoire apportera d'autres arguments et d'autres preuves expérimentales de ce mécanisme.

(*) Séance du 13 juin 1973.

(1) I. SHENOUDA et S. AZIZ, *J. Appl. Chem.*, 17, 1967, p. 258.

Laboratoire de Cinétique chimique,
Université de Paris VI,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Cinétique de l'oxydation intensiostatique d'un métal par l'intermédiaire d'espèces adsorbées.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Diard**, **Christian Payn** et **Jacques Guitton**, transmise par M. Georges Champetier.

On montre que, lorsque la libération des sites d'adsorption a lieu simultanément par dissolution et diffusion superficielle de l'espèce oxydée, l'utilisation d'une méthode intensiostatique permet de calculer le nombre de sites d'adsorption et une constante globale de libération des sites.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la cinétique d'oxydation intensiostatique d'espèces adsorbées; on se propose désormais d'étudier l'oxydation anodique d'un métal selon le modèle suivant :

$$M_{ad} + s \rightarrow M, s$$

$$A^-_{sol} + M, s \xrightarrow{D_{A^-}, k_{ads}} MA^-, s$$

$$MA^-, s \underset{k_{red}}{\overset{k_{ox}}{\rightleftarrows}} MA, s + e^-.$$

Un site s recouvert par MA peut être libéré soit par passage en solution de MA selon

(I) $$MA, s \xrightarrow{k_{dis}} MA_{sol} + s,$$

soit par diffusion superficielle site à site vers un germe cylindrique de cristallisation de MA et intégration dans le réseau correspondant selon

(II) $$\begin{cases} MA, s_1 + s_2 \xrightarrow{D_{MA}} MA, s_2 + s_1, \\ MA, s_{(r_0)} \xrightarrow{k_{crist}} MA_{(reseau)}. \end{cases}$$

Si l'on suppose que l'adsorption d'un adatome métallique M_{ad} sur un site ne constitue pas l'étape limitante du mécanisme, le cas (I) est identique au cas traité précédemment ([1]).

Dans le cas (II), des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour la libération de sites par diffusion et pour la cristallisation.

Nous supposerons que l'intégration au réseau MA est rapide; les étapes limitantes seront donc le transfert électronique et la diffusion superficielle de MA d'un site d'adsorption vers un germe de cristallisation.

Soient N le nombre de germes par unité de surface, r_0 leur rayon et r_1 la demi-distance moyenne entre deux germes. Nous admettrons que r_0, r_1 et N sont constants lors de l'oxydation.

Si l'on appelle $C(r, t)$ la concentration locale en sites recouverts par MA à la distance r du centre d'un germe de cristallisation et $j(r, t)$ la densité de courant à cette distance, l'application de la deuxième loi de Fick permet d'écrire la variation de $C(r, t)$ avec le temps ([2]) :

(1) $$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = \frac{j(r, t)}{F} + D_{MA} \left| \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right|.$$

La variation par unité de temps et de surface du nombre de sites recouverts par MA est obtenue en intégrant cette équation sur la surface unité :

$$\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial t}2\pi r\,dr=\frac{1}{\mathrm{F}}\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}j(r,t).2\pi r\,dr$$
$$+\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}\left|\frac{\partial^2 \mathrm{C}(r,t)}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial r}\right|2\pi r\,dr,$$

où le membre de gauche peut s'écrire :

$$\frac{d}{dt}\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}\mathrm{C}(r,t).2\pi r\,dr.$$

Ces expressions font apparaître la concentration moyenne en sites recouverts par MA :

$$\overline{\mathrm{C}}(t)=\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}\mathrm{C}(r,t).2\pi r\,dr$$

et la densité de courant moyenne :

$$i(t)=\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}j(r,t).2\pi r\,dr.$$

L'équation (1) s'écrit alors :

$$\frac{d\overline{\mathrm{C}}(t)}{dt}=\frac{i(t)}{\mathrm{F}}+\mathrm{N}\int_{r_0}^{r_1}\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}\left|\frac{\partial^2 \mathrm{C}(r,t)}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial r}\right|2\pi r\,dr. \tag{2}$$

L'intégration du terme diffusionnel conduit à l'expression

$$\mathrm{N}\left|2\pi r_1\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}\left(\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial r}\right)_{r_1}-2\pi r_0\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}\left(\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial r}\right)_{r_0}\right|,$$

dans laquelle le terme entre crochets représente la différence des deux flux

$$\mathrm{J}(r_1,t)=2\pi r_1\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}\left(\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial r}\right)_{r_1}$$

et

$$\mathrm{J}(r_0,t)=2\pi r_0\mathrm{D}_{\mathrm{MA}}\left(\frac{\partial \mathrm{C}(r,t)}{\partial r}\right)_{r_0}.$$

J (r_1, t) est le flux à la distance r_1; il est nul puisque r_1 est la distance limite d'influence d'un germe; J (r_0, t) est le flux de cristallisation par germe.

Nous supposerons ([3]) par la suite, que le flux de cristallisation par unité de surface, NJ (r_0, t), est proportionnel à la concentration moyenne $\overline{\mathrm{C}}(t)$ si $\overline{\mathrm{C}}(0)=0$:

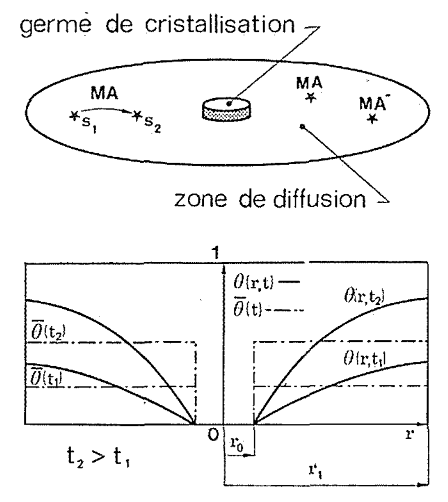
$$\mathrm{NJ}(r_0,t)=k\overline{\mathrm{C}}(t),$$

où k, que nous appellerons constante de diffusion, est fonction de D_{MA}, r_0, r_1 et N.

L'équation différentielle (2) devient

$$\frac{d\bar{C}(t)}{dt} = \frac{i(t)}{F} - k\bar{C}(t). \tag{3}$$

Si ds_{MA} est le nombre de sites d'adsorption recouverts par MA dans la couronne de largeur dr à la distance r d'un centre de cristallisation et si ds est le nombre total de sites



Modèle de cristallisation et profil de concentration correspondant.

dans la même couronne, la fraction de sites recouverts par MA est

$$\theta(r, t) = \frac{ds_{MA}}{ds}.$$

Soit σ la valeur absolue de la densité superficielle de charges ($Cb.cm^{-2}$) lorsque $\theta(r, 0) = 0$ quel que soit r. Pour une répartition uniforme des sites autour des germes de cristallisation

$$ds = \frac{\sigma}{NF\pi(r_1^2 - r_0^2)} 2\pi r\, dr,$$

$$ds_{MA} = \frac{\sigma}{NF\pi(r_1^2 - r_0^2)} \theta(r, t).2\pi r\, dr.$$

Nous pouvons définir une fraction moyenne de sites par

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{\pi(r_1^2 - r_0^2)} \int_{r_0}^{r_1} \theta(r, t).2\pi r\, dr$$

et l'expression de la concentration moyenne devient

$$\bar{C}(t) = N \int_{r_0}^{r_1} ds_{MA} = \frac{\sigma}{F} \bar{\theta}(t).$$

L'équation (3) s'écrit :

$$\frac{d\bar{\theta}(t)}{dt} = \frac{i(t)}{\sigma} - k\bar{\theta}(t).$$

Cette équation est identique formellement à celle posée lors de l'étude de l'oxydation anodique d'une espèce adsorbée suivie de la dissolution du produit formé ([1]).

Les conclusions et résultats de notre étude précédente sont immédiatement transposables. En particulier, lors d'une oxydation anodique intensiostatique, l'expression du temps de transition est

$$\tau = -\frac{1}{k}\ln\left(1 - \frac{k\sigma}{i}\right)$$

ce qui permet de déterminer k, σ puis k_{ox} à partir de l'expression de la tension d'électrode.

Notons cependant que dans le cas où les deux processus de libération de sites, dissolution et diffusion superficielle, ont lieu simultanément, la constante cinétique déterminée expérimentalement sera une constante globale de libération de sites; il ne sera pas possible de faire directement le partage entre la constante de dissolution k_{dis} et la constante de diffusion k.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) J. P. Diard, C. Payn et J. Guitton, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1235.
([2]) K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics, Theoritical Aspects*, Academic Press, New York, 1967, p. 298.
([3]) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2, Plenum Press, New York, 1970, p. 1188.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 384,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Vers une généralisation de la méthode d'impédance opérationnelle pour le traitement des données expérimentales transitoires obtenues à l'aide de signaux de grande amplitude.* Note (*) de M. **Daniel Schuhmann**, transmise par M. Georges Champetier.

Un changement de variables, possible si le transfert est nernstien ou irréversible, permet de linéariser la totalité des équations fondamentales, pour la plupart des schémas réactionnels courants. On définit une nouvelle fonction de transfert dont les propriétés ressemblent à celles de l'impédance opérationnelle. On précise les conditions qui permettent de traiter par la transformation de Laplace les données expérimentales transitoires obtenues à l'aide de signaux de grande amplitude.

La transformation de Laplace a été largement utilisée en cinétique électrochimique, à l'occasion des études en régime transitoire. Cette utilisation s'est longtemps restreinte comme dans les autres disciplines, à l'établissement des formules qui expriment la réponse d'un système à une perturbation électrique. La grande variété des modèles réactionnels que l'on doit considérer et des formes de signaux que l'on a utilisés a conduit à la parution de très nombreux traitements. L'intérêt principal de la méthode de l'impédance opérationnelle, telle qu'elle a été présentée par Poirier d'Ange d'Orsay et Levart [(1), (2)], consiste à traiter par la transformation de Laplace, les informations expérimentales elles-mêmes, obtenues à partir d'un signal de forme quelconque. Les relations entre les grandeurs transformées sont beaucoup plus simples que celles entre les grandeurs concrètes. L'extraction des paramètres est facilitée et ne nécessite plus que des ordinateurs de faible capacité. L'apparition de convertisseurs analogiques-numériques rapides à mémoires [(3), (4), (5)] a rendu l'emploi de cette méthode particulièrement intéressante [(5), (6)]. Comme l'électrode est un système non linéaire, ce mode de traitement des informations ne peut être utilisé que si le signal électrique variable est d'amplitude assez faible.

Les études en régime transitoire de grande amplitude conservent cependant la faveur de nombreux électrochimistes, à cause de leur meilleure sensibilité. Mais l'absence de linéarité provoque une très grande complication mathématique des équations différentielles ou aux dérivées partielles qui décrivent les schémas réactionnels. Il faut se limiter à des modèles simplifiés ou se résigner à chercher des solutions numériques. Ce dernier procédé n'est guère satisfaisant lorsque le problème dépend d'un trop grand nombre de paramètres, comme c'est souvent le cas. On n'a surtout traité jusqu'à présent que des modèles pour lesquels la transformation de Laplace conduit à des équations facilement résolubles (7). En particulier, on a surtout considéré les complications cinétiques associées à un transfert nernstien ou irréversible, mais rarement (8) celles qui sont associées à un transfert quasi-réversible. C'est pourquoi il semble intéressant de généraliser, pour les méthodes de grande amplitude, l'avantage apporté par la transformation de Laplace des données expérimentales, précédemment apprécié au cours des études à l'aide de signaux de faible amplitude.

L'analyse des facteurs responsables de l'absence de linéarité en cinétique électrochimique permet de concevoir facilement une certaine généralisation. Le premier facteur à considérer est l'absence de linéarité des équations différentielles caractéristiques du modèle (9). Mais parmi toutes les complications cinétiques considérées jusqu'à présent, les réactions chimiques couplées d'ordre supérieur à l'unité (6), la contribution de la migration au transport (10) et les interactions entre particules adsorbées (11) sont les seuls

phénomènes qui détruisent ce type de linéarité. Le caractère non linéaire des modèles les plus courants est dû à un autre type de facteur : la forme de la relation entre le flux et la surtension d'électrode. Or, cette relation reste très simple, dans certaines conditions. Celles-ci coïncident justement avec celles qui ont été choisies dans beaucoup de traitements relatifs aux méthodes de grande amplitude. Envisageons en effet le cas d'un transfert nernstien ou irréversible, associé à un phénomène de transport en solution. Connaissant le potentiel ε en fonction du temps et le potentiel d'équilibre ε_0, on peut calculer les variations de la grandeur y telle que

$$y = \exp\left[(\varepsilon - \varepsilon_0)\frac{nF}{RT}\right] - 1 \qquad (1)$$

dans le cas d'un transfert nernstien ou celle de la grandeur u telle que

$$u = \frac{i(t)}{kc^0 \exp[\varepsilon\alpha(nF/RT)]} - 1 \qquad (2)$$

dans le cas d'un transfert irréversible, k et α étant obtenues à l'aide de mesures dans le domaine de potentiel inaffecté par le processus de transport. c^0 désigne la concentration d'équilibre de la substance active. Une fois ce changement de variables effectué, toutes les équations caractéristiques deviennent linéaires, sauf en présence des complications cinétiques signalées plus haut. De plus, à des facteurs constants près, ces équations sont identiques à celles que l'on doit traiter quand on cherche l'expression de l'impédance de concentration.

Par conséquent, on peut définir une nouvelle fonction de transfert électrochimique T (s) :

$$T(s) = \frac{Y(s)}{I(s)} = \frac{C(0,s)}{I(s)} \qquad (3)$$

dans le cas d'une réaction réversible,

$$T(s) = \frac{U(s)}{I(s)} \qquad (4)$$

dans le cas d'une réaction irréversible. Y (s), U (s), I (s) et C (x, s) désignent respectivement les transformées de $y(t)$, $u(t)$, $i(t)$ et de la concentration relative $c(x, t)/c^0 - 1$ tandis que s représente le paramètre de Laplace et x la distance à l'électrode. Notons que T (s) a les dimensions de l'inverse d'un courant. Cette fonction de transfert est donc distincte de l'impédance opérationnelle de concentration que l'on peut écrire en transposant un résultat relatif à l'impédance complexe ([9]) :

$$Z(s) = k(\varepsilon)\,T(s).$$

Seules les fonctions réduites $Z(s)/Z(0)$ et $T(s)/T(0)$ sont identiques.

L'application de la transformation de Laplace aux données expérimentales est encore possible dans un autre cas : celui où la méthode potentiostatique de grande amplitude est utilisée dans des conditions telles que les concentrations à l'électrode des substances actives passent brusquement de leurs valeurs d'équilibre à zéro ou l'inverse. En effet, la loi de vitesse du transfert n'intervient pas dans le calcul du courant transitoire : ce dernier est déterminé seulement par la distribution de concentration dans l'électrolyte. La trans-

formation de Laplace du courant transitoire conduit alors à la même fonction de transfert que précédemment, à un facteur indépendant de s près. L'identité des fonctions de transfert utilisables avec les différentes méthodes peut être utilisée aussi pour comparer leurs possibilités ([6]).

On voit que les nouvelles conditions d'applications de la transformation de Laplace définie dans cette Note présentent moins de généralité que celles correspondant à la méthode d'impédance. L'utilisation des fonctions de transfert T (s) ou U (s) devrait toutefois permettre de réunir, dans de nombreux cas, les avantages jusqu'ici distincts, procurés par les méthodes basées sur l'emploi de signaux de faible et de grande amplitude.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) E. Poirier d'Ange d'Orsay, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5266; *Thèse*, Paris, 1966.
([2]) E. Levart et E. Poirier d'Ange d'Orsay, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 277 et 19, 1968, p. 335.
([3]) O. Dupré la Tour, J. Farcy-Bravacos, E. Levart, P. Malaterre et D. Schuhmann, *Ibid.*, 39, 1972, p. 241.
([4]) T. André-Talamon, C. Deslouis, C. Gabrielli et J. C. Lestrade, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1785.
([5]) A. A. Pilla, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 467.
([6]) O. Dupré la Tour, *Thèse*, Paris VI, 1973.
([7]) R. W. Murray, *Techniques of Chemistry*, vol. 1, *Physical Methods of Chemistry*, Part. II A, *Electrochemical Methods*, chap. 8, 1971, E. Weissberger et B. W. Rossiter ed., Wiley.
([8]) J. Saveant et E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 905.
([9]) D. Schuhmann, *Publ. Scient. Techn. Ministère Air*, NT 145, 1965.
([10]) E. Levart et D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 41.
([11]) J. M. Hale et R. Greef, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 1409.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la formation d'oxyde dans l'interphase métal-électrolyte au cours de la dissolution anodique de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Michel Froment** et **Michel Garreau**, présentée par M. René Lucas.

Examen en microscopie électronique de lames minces d'aluminium polarisées anodiquement dans un mélange de $LiClO_4$ et d'éthanol. Aux faibles tensions anodiques, on met en évidence la formation de cristallites de LiCl noyés dans une matrice d'Al_2O_3. On discute ces observations à la lumière d'un mécanisme de dissolution anodique impliquant la formation d'ions Al^+ thermodynamiquement stables dans l'interphase métal-électrolyte.

En général, l'aluminium se dissout anodiquement avec un excès de perte de poids par rapport à la valeur donnée par la loi de Faraday lorsqu'on prend comme électrovalence des ions formés celle des ions Al^{+3} obtenus en solution. Parmi les différentes explications proposées pour rendre compte des excès de perte de poids à l'anode, nous avons présenté ([1]) un certain nombre de faits expérimentaux en faveur de l'interprétation suivante. Sous l'action conjuguée d'une adsorption spécifique d'anions non solvatés tels que les ions ClO_4^-, et du champ électrique régnant à l'anode, il se forme une interphase à forte densité ionique d'où les molécules de solvant se trouvent pratiquement exclues. Dans cette interphase, la solvatation des ions aluminium ne peut plus se développer normalement et, contrairement à ce qui à lieu dans les solutions diluées, ce sont les ions Al^+ et non plus les ions Al^{+3} qui sont thermodynamiquement stables. Ceci nous a conduits à écrire, comme étape électrochimique initiale de la dissolution du métal :

$$Al \rightarrow Al^+ + e^-.$$

Les ions Al^+ en s'éloignant de l'électrode rencontrent ensuite des zones plus riches en molécules de solvant et il se produit une inversion de stabilité en faveur des ions de charges plus élevées. Lorsque l'oxydation des ions Al^+ a lieu à une certaine distance de l'électrode, celle-ci s'effectue principalement par voie chimique; dans le cas des solutions contenant des ions ClO_4^-, par exemple, les ions Al^+ réduisent les ions perchlorate à l'état d'ions chlorure. Cette oxydation chimique s'effectuant sans consommation de courant rend parfaitement compte des excès de perte de poids observés à l'anode.

Le mécanisme décrit postule l'existence d'une surface de métal en contact direct avec une couche d'ions adsorbés. Il admet qu'au cours d'une phase transitoire, la couche d'oxyde qui recouvre le métal lorsqu'il est immergé dans l'électrolyte, a pu être éliminée. Nous nous proposons d'apporter ici un argument en faveur de cette conception de la couche anodique; nous nous appuierons sur des résultats obtenus au cours d'observations en microscopie électronique de la surface d'électrodes ayant subi une dissolution anodique.

L'électrolyte utilisé est une solution de perchlorate de lithium dans l'éthanol, déshydratée sur tamis moléculaire. La figure 1 montre comment évolue, avec la tension anodique U_a, la valence apparente de dissolution N_e définie comme le nombre moyen d'électrons échangés avec le circuit extérieur par atome dissous (les excès de perte de poids, du point de vue de la loi de Faraday, correspondent aux valeurs de N_e inférieures à 3).

Aux tensions anodiques élevées, on obtient une surface remarquablement lisse. Lorsque l'on réduit la tension anodique de façon à atteindre la partie descendante de la courbe $N_e = f(U_a)$, la dissolution devient hétérogène. Elle se développe rapidement autour de quelques sites en creusant des cavités bordées d'une substance insoluble dans l'éthanol (*fig.* 2 *a*). La progression de la dissolution conduit, lorsque les zones attaquées se rejoignent, à l'isolement d'îlots métalliques qui quittent ensuite l'anode sans consommation de courant. Ce départ excédentaire de métal explique, comme dans le cas de la dissolution anodique du béryllium [2], la diminution de N_e observée.

Pour préciser la nature de la substance insoluble qui se forme aux basses tensions anodiques, nous avons étudié les premiers stades de sa croissance en faisant subir à des lames minces d'aluminium des dissolutions correspondant à de très faibles quantités

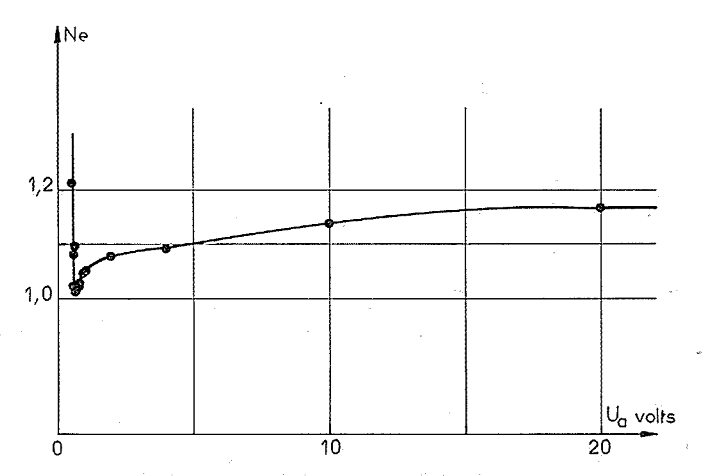
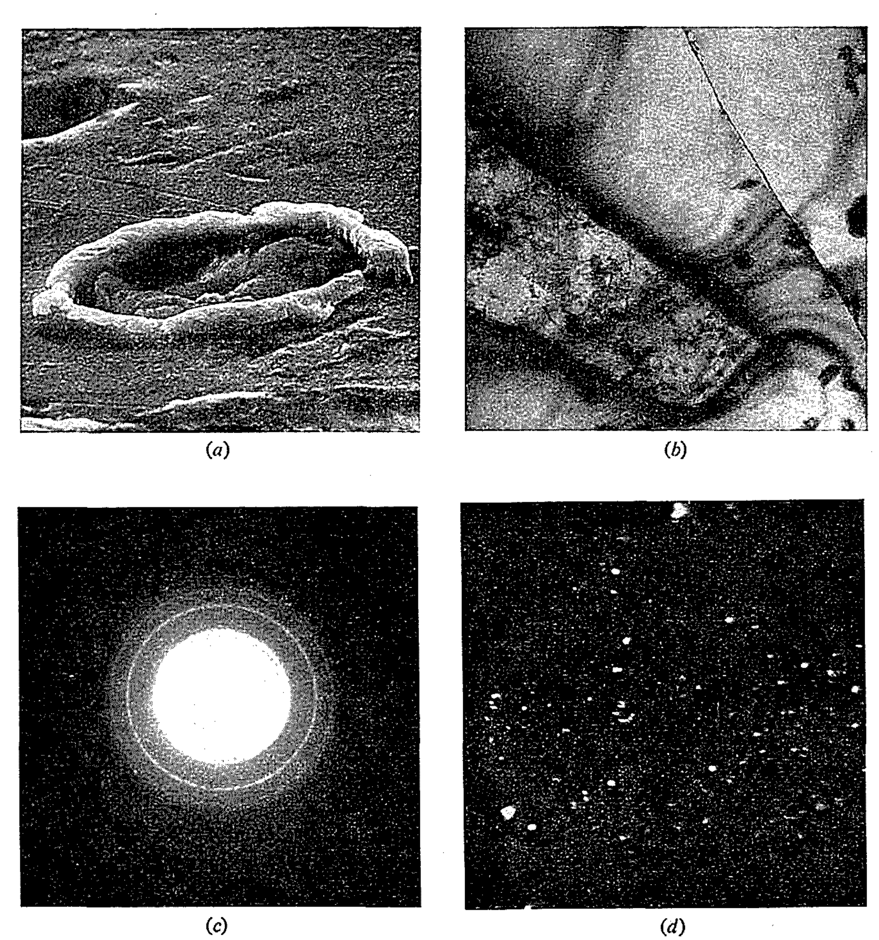


Fig. 1. — Influence de la tension anodique U_a sur la valence apparente de dissolution N_e de l'aluminium, dans une solution anhydre de perchlorate de lithium (50 g.l^{-1}) dans l'éthanol.

d'électricité (Q = 0,1 C/cm^2) [3]. Observées par transmission en microscopie électronique, les zones insolubles se manifestent sous la forme de parties granuleuses, boursouflées (*fig.* 2 *b*). La progression de ces zones s'effectue sans relation apparente avec les défauts cristallins du métal. Par analogie avec les résultats que nous avons obtenus avec le béryllium, on pouvait s'attendre à ce que ces zones soient constituées d'oxyde d'aluminium. En fait, ce n'est qu'exceptionnellement que nous avons pu observer en microdiffraction électronique des anneaux diffus correspondant à Al_2O_3 anhydre. On peut penser que ceci est dû à une taille insuffisante des cristallites d'Al_2O_3 [4].

Par contre, les diagrammes de microdiffraction fournis par les zones insolubles révèlent que celles-ci contiennent des cristallites de chlorure de lithium c. f. c. (a = 5,14 Å; *fig.* 2 *c*). Cette présence de LiCl à l'état cristallin, au contact de l'électrode, s'accorde parfaitement avec le mécanisme de dissolution impliquant la réduction de ClO_4^- en Cl^- par des ions Al^+ formés dans une interphase appauvrie en molécules de solvant. Toutefois, l'épaisseur de cette interphase, dont l'existence est liée à un phénomène d'adsorption, n'est pas suffisante, à elle seule, pour permettre la formation de cristaux de LiCl de taille

suffisante pour être observables par microdiffraction électronique. L'apparition des anneaux aux faibles tensions nous semble donc devoir être attribuée au phénomène suivant. Lorsqu'on abaisse la tension, la couche anodique, riche en perchlorate, perd de sa cohésion et il s'ensuit, parallèlement à la séquence de réactions qui conduit à la réduction



(*a*) (*b*)

(*c*) (*d*)

Fig. 2. — État de surface de l'aluminium après dissolution à faible tension anodique ($U_a < 2$ V).
(*a*) Observation en microscopie électronique à balayage d'un monocristal (G × 1 800).
(*b*) Observation d'une lame mince par transmission en microscopie électronique (G × 13 000).
(*c*) Microdiffraction sur une zone corrodée.
(*d*) Distribution des cristallites de LiCl observée en champ sombre (G × 45 000).

de ClO_4^-, une formation anodique d'oxyde amorphe. La croissance de l'oxyde isole des zones où le chlorure de lithium, sel soluble dans l'éthanol, peut cristalliser à l'abri de la solution. L'utilisation du champ sombre (*fig.* 2 *d*) fait apparaître que les cristallites de LiCl sont régulièrement répartis dans l'oxyde et qu'il sont des dimensions voisines de 150 Å, valeurs analogues à celles indiquées récemment pour des pores d'oxyde d'aluminium amorphe formé anodiquement [4].

En conclusion, ces résultats tendent à prouver qu'il se forme aux faibles tensions anodiques une couche d'oxyde pouvant s'interposer à certains endroits entre le métal et l'électrolyte. Dès que la tension anodique devient suffisante, la formation de l'oxyde n'a plus lieu et le métal se trouve uniquement en contact avec la couche d'anions adsorbés impliquée dans notre interprétation des anomalies de dissolution anodique.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(¹) M. Garreau, *Métaux*, 541, 1970, p. 291; 544, 1970, p. 425.
(²) H. Aida, I. Epelboin et M. Garreau, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 243.
(³) I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau et H. Aida, *J. de Microscopie*, 15, 1972, p. 313.
(⁴) P. Neufeld et H. O. Ali, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 479.

Groupe de Recherche
« *Physique des Liquides et Électrochimie* »
du C. N. R. S.,
associé à l'Université
Paris VI,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Moments dipolaires et analyse conformationnelle de chloro-5 dioxannes-*1.3. Note (*) de M[lle] **Marie-Claire Vertut**, MM. **Jean-Pierre Fayet**, **Gérard Chassaing** et **Louis Cazaux**, présentée par M. Henri Normant.

Les moments dipolaires de dioxannes-1.3 chlorés ou non en position 5 ont été mesurés dans CCl_4. On détermine les équilibres conformationnels du chloro-5 dioxanne-1.3 et du chloro-5-*c* diméthyl-4-*r*, 6-*t* dioxanne-1.3 et on les compare aux résultats obtenus par d'autres techniques.

Parallèlement à d'autres méthodes (équilibration, RMN), l'équilibre conformationnel d'inversion de chaise des deux chloro-5 dioxannes-1.3 (**8** et **9**) peut être étudié au moyen des moments dipolaires.

Nous avons tout d'abord mesuré les moments dipolaires du dioxannes-1.3 : **1**, du diméthyl-4.6 dioxanne-1.3 : **2** et du triméthyl-2.4.6 dioxanne-1.3 : **3**.

1 μ = 2,18 D

2 μ = 2,33 D

3 μ = 2,04 D

4 μ = 1,05 D

5 μ = 3,26 D

6 μ = 1,34 D

7 μ = 3,22 D

Ces valeurs expérimentales, respectivement 2,18, 2,33 et 2,04 D, sont compatibles avec les résultats déjà obtenus pour les éthers à chaînes normales et ramifiées ([1]).

Les structures anancomères **4**, **5**, **6**, **7**, assez voisines de celles qui participent aux équilibres **8** et **9**, ont permis d'effectuer un calcul analogue à celui que nous avons déjà proposé pour les sulfites cycliques ([2]).

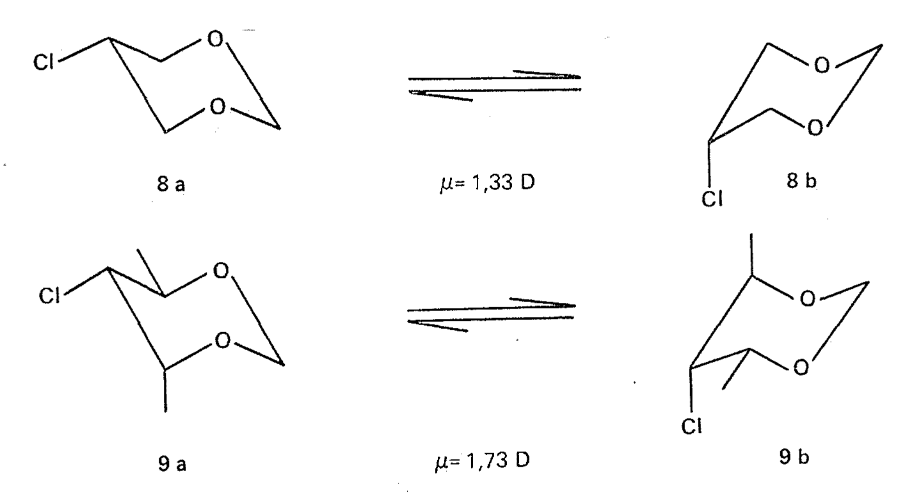
Ainsi, à partir des moments dipolaires des molécules en conformation chaise **4** (1,05 D) et **5** (3,26 D), du moment dipolaire (2,04 D) du triméthyl-2.4.6 dioxanne-1.3 et en assi-

TABLEAU

Nº	α	β	RM_D	μ (*) (D)
1	10,04	0,33	21,40	2,18
2	9,07	0,45	30,70	2,33
3	5,72	0,49	36,05	2,04
4	1,00	0,33	40,89	1,05
5	12,34	$0{,}27_5$	40,89	3,26
6	2,02	0,26	40,89	1,34
7	11,96	0,24	40,89	$3{,}21_6$
8	2,63	0,18	26,94	1,33
9	3,77	0,23	36,24	1,73

(*) Les moments électriques μ ont été mesurés dans le tétrachlorure de carbone à 25°C. La formule de Debye a été utilisée ainsi que la méthode d'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler (7) pour le calcul de la polarisation totale.

milant le moment de la liaison C—Cl au moment moléculaire du chlorocyclohexane (2, 1 D), on peut atteindre, pour chaque molécule, l'angle θ entre la liaison C—Cl et le moment de groupe du reste de la molécule. On trouve respectivement avec Cl axial $\theta_1 = 76{,}1°$ et avec Cl équatorial $\theta_2 = 150{,}9°$. L'angle des deux orientations axiale et



équatoriale étant $\theta_3 \simeq 109°$, la somme $\theta_1+\theta_2+\theta_3 = 336°$ n'est pas trop éloignée de la valeur attendue (360°). Avec les deux autres molécules anancomères **6** et **7** on obtient $\sum \theta = 330°$.

Pour calculer la position de l'équilibre **8** *a*/**8** *b*, dans CCl_4 à 25°C, on assimile respectivement les moments des formes **8** *a* et **8** *b* à ceux des molécules **4** et **5** dont les structures sont les plus voisines de celles de l'équilibre. La valeur expérimentale (1,33 D) du moment de l'équilibre **8** correspond à 93 ± 3 % (5) du conformère **8** *a* soit $\Delta G^0_{25°} = 1{,}5$ kcal.mole^{-1}.

Cette valeur est très proche de celle (1,4 kcal.mole^{-1} dans CCl_4) déterminée par Eliel [3] par équilibration du chloro-5 isopropyl-2 dioxanne-1.3 et à nos résultats en RMN : 1,3 kcal.mole^{-1} [4].

Pour l'équilibre **9** *a*/**9** *b* on assimile respectivement les moments des formes **9** *a* et **9** *b* à ceux des molécules **6** et **7**; la valeur obtenue (1,73 D) pour l'équilibre **9** correspond à 86 ± 3 % [5] de forme **9** *a* soit $\Delta G^0_{25^0} = 1,1$ kcal.mole^{-1}.

Par RMN, dans CS_2, la valeur correspondante est de 1,0 ± 0,1 kcal.mole^{-1} [6] : l'équilibration dans l'éther conduit à un résultat analogue [6]

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) M. C. Vertut, J. P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeau, J. Dedier et E. Frainnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 166.

(2) M. C. Vertut, J. P. Fayet, G. Chassaing et L. Cazaux, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 843.

(3) R. J. Abraham, H. D. Banks, E. L. Eliel, O. Hofer et M. K. Kaloustian, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1972, p. 1913.

(4) Résultats non publiés.

(5) L'incertitude est calculée en tenant compte de l'approximation faite en négligeant la participation des méthyles au moment dipolaire.

(6) G. Chassaing, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1972.

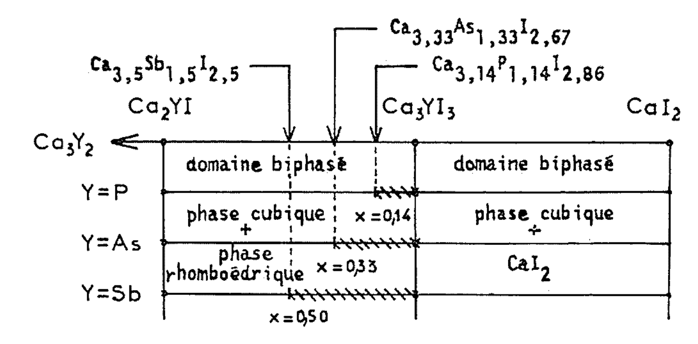
(7) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

M. C. V. et J. P. F. :
Laboratoire de Chimie organique structurale;
G. C. et L. C. :
Laboratoire de Synthèse et physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude d'halogénopnictures alcalinoterreux. Les phases* $M_{3+x}Y_{1+x}I_{3-x}$ *cubiques* (M = Ca, Sr, Ba) (Y = P, As, Sb). Note (*) de MM. **Christian Hamon, Roger Marchand** et **Jean Lang**, transmise par M. Georges Champetier.

Les phases cubiques de formule $M_{3+x}Y_{1+x}I_{3-x}$ (M = Ca; Y = P, As ou Sb) (M = Sr ou Ba; Y = Sb) constituent une deuxième série d'iodopnictures alcalinoterreux. Elles présentent un domaine de composition qui a été étudié dans le cas du calcium. Leur structure est de type NaCl; ce sont, de ce point de vue, des pseudocalcogénures.

Afin de préparer des composés apparentés structuralement aux calcogénures, on peut envisager de substituer, aux éléments VI_b de ces derniers, des couples $V_b + VII_b$. Dans le cas du remplacement de l'oxygène par le fluor et l'azote, Andersson parle de pseudooxydes. Nous avons étendu cette notion à l'iode et aux autres élément V_b pour obtenir des pseudo-calcogénures.



Dans les systèmes M_3Y_2-MI_2 (M = Ca, Sr, Ba) (Y = P, As, Sb), nous avons mis en évidence deux sortes de phases; leur structure dérive du type NaCl, auquel appartiennent tous les calcogénures alcalinoterreux. Dans une Note précédente [1], nous avons décrit la préparation des iodopnictures Ca_2PI et Ca_2AsI, qui appartiennent à un premier groupe et cristallisent dans le système rhomboédrique; nous exposons dans le présent travail les résultats relatifs aux phases du second groupe, cubiques, de formule générale $M_{3+x}Y_{1+x}I_{3-x}$. Elles ont été caractérisées pour M = Ca, Y = P, As ou Sb et pour M = Sr ou Ba, Y = Sb. Nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude des dérivés calciques.

Les préparations sont effectuées par chauffage des éléments, en tubes de silice scellés sous vide, à des températures comprises entre 700 et 800°C. Les phases arseniées et surtout antimoniées sont plus délicates à préparer à l'état pur que les phases phosphorées et deux traitements thermiques de 24 h séparés par un broyage sont souvent nécessaires. Dans tous les cas, il faut introduire au départ un excès de métal et d'iode; par exemple, pour obtenir la composition Ca_3PI_3, correspondant à $x = 0$, on utilise les rapports atomiques initiaux Ca/P/I = 6/1/4 au lieu de 3/1/3. Ce mode opératoire oblige à effectuer une analyse chimique après chaque préparation. Les produits obtenus, de couleur beige rosé pour Y = P ou As, ocre pour Y = Sb, sont très sensibles à l'humidité atmosphérique. La destruction par l'eau est immédiate et brutale et s'accompagne de flammes dans le cas des phases phosphorées.

La valeur $x = 0$ est, pour toutes les phases, une limite commune vers la région riche en iode. En conjuguant les analyses chimique et radiocristallographique, nous avons déterminé l'étendue du domaine d'homogénéité pour les composés du calcium dans les trois systèmes Ca_3Y_2-CaI_2. La composition limite pauvre en iode est variable avec l'élément Y et, comme le montre la figure, le rapport atomique Y/I augmente dans le

Tableau I

	Ca_3PI_3 $a = 2\,a_0 = 12{,}31_5$ Å			Mg_3NF_3 ($a'_0 = 4{,}216$ Å)
I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$	$h_0\ k_0\ l_0$
				1 0 0
tf	5,025	5,027	2 1 1	
				1 1 0
m +	3,548	3,555	2 2 2	1 1 1
f +	3,290	3,291	3 2 1	
F	3,074	3,078	4 0 0	2 0 0
				2 1 0
f	2,625	2,625	3 3 2	
				2 1 1
F	2,176	2,177	4 4 0	2 2 0
				{ 3 0 0 2 2 1
tf	1,997	1,998	6 1 1	
				3 1 0
m	1,857	1,856	6 2 2	3 1 1
tf	1,817	1,816	6 3 1	
m	1,778	1,777	4 4 4	2 2 2
				3 2 0
f +	1,675	1,676	{ 7 2 1 5 5 2	
				3 2 1
f +	1,565	1,564	{ 7 2 3 6 5 1	
f +	1,540	1,539	8 0 0	4 0 0
				{ 4 1 0 3 2 2
				{ 4 1 1 3 3 0
m —	1,413	1,413	6 6 2	3 3 1
m +	1,378	1,377	8 4 0	4 2 0
				4 2 1
m	1,258	1,257	8 4 4	(4 2 2)
f	1,187	1,185	6 6 6	(3 3 3)

sens P, As, Sb. De part et d'autre de ces limites, nous avons mis en évidence deux domaines biphasés l'un avec l'iodure de calcium l'autre avec la phase rhomboédrique correspondante de formule Ca_2YI. Celle-ci est pseudocubique quand Y = Sb ([2]).

Voici, par exemple, dans le cas de l'arsenic, les résultats des analyses chimiques à chaque extrémité du domaine :

Ca_3AsI_3 ($x = 0$) : calculé %, Ca 20,90; I 66,10; trouvé %, Ca 20,8; I 66,3.

$Ca_{3,33}As_{1,33}I_{2,67}$ (x = 0,33) : calculé %, Ca 23,36; I 59,17; trouvé %, Ca 22,9; I 60,7.

L'analyse radiocristallographique des phases $M_{3+x}Y_{1+x}I_{3-x}$ révèle la présence de raies fortes caractéristiques d'une structure de type NaCl, accompagnées de quelques raies faibles de surstructure qui définissent un ordre anionique. L'intensité relative de ces dernières décroît lorsqu'on passe du phosphore à l'arsenic; elles ne sont plus observées pour les dérivés de l'antimoine. Ce fait s'explique si on compare les valeurs des facteurs de diffusion atomique de Y^{3-} et I^-, la différence devenant négligeable pour le couple Sb^{3-}/I^-. L'indexation de l'ensemble des raies des diagrammes de poudre nécessite le doublement du paramètre de la maille NaCl. Le tableau I en donne un exemple avec Ca_3PI_3.

TABLEAU II

$M_{3+x}Y_{1+x}I_{3-x}$	M = Ca	M = Sr	M = Ba
Y = P............	$a = 2\times6{,}16$ Å	–	–
Y = As...........	$a = 2\times6{,}21$ Å	–	–
Y = Sb...........	$a = 2\times6{,}38$ Å	$a = 2\times6{,}64$ Å	$a = 2\times7{,}10$ Å
M Se.............	$a = 5{,}91$ Å	–	–
MTe,.............	$a = 6{,}35$ Å	$a = 6{,}66$ Å	$a = 6{,}99$ Å

Le tableau II résume l'évolution, en fonction de la nature de l'anion Y^{3-} et du métal alcalinoterreux, des paramètres de maille qui sont très comparables à ceux des séléniures ou tellurures correspondants; cette évolution est en bon accord avec la valeur des différents rayons ioniques. Nous n'avons pas noté de variation sensible du paramètre en fonction de la composition.

La mesure des densités, effectuée selon la méthode de la poussée d'Archimède dans le tétrachlorométhane, donne des résultats qui sont en bon accord avec les valeurs calculées pour un nombre d'unités formulaires $M_{3+x}Y_{1+x}I_{3-x}$ par maille élémentaire égal à 8. Par exemple :

Ca_3PI_3 : $d_{obs} = 3{,}65$; $d_{calc} = 3{,}78$; Ca_3AsI_3 : $d_{obs} = 3{,}83$; $d_{calc} = 3{,}99$.

La surstructure observée dans ces phases cubiques est différente de celle que Andersson a décrite [(3) et (4)] pour le fluoronitrure Mg_3NF_3, (groupe spatial $P\,m\,3\,m$; Z = 1). C'est, à notre connaissance, le seul composé de formule analogue à posséder aussi une structure dérivée du type NaCl. Nous indiquons dans le tableau I l'indexation de son diagramme de poudre. Une étude structurale complète de nos produits, destinée à préciser notamment l'arrangement des anions Y^{3-} et I^-, est actuellement en cours.

Signalons enfin la propriété qu'ont ces iodopnictures de former entre eux des solutions solides; nous avons ainsi préparé, par synthèse directe, la phase de composition $Ca_3(P, As, Sb)_1I_3$ dont le paramètre $a = 2\times6{,}22$ Å est voisin de celui de Ca_3AsI_3 ($a = 2\times6{,}21$ Å).

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) C. HAMON, R, MARCHAND et J. LANG, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1511.
(2) C. HAMON, R. MARCHAND et J. LANG (à paraître).
(3) S. ANDERSSON, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 1009.
(4) S. ANDERSSON, *J. sol. State Chem.*, 1, 1970, p. 306.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les hétéropolytungstates contenant les éléments de la famille du phosphore au degré d'oxydation (III) ou (V) : identification d'espèces de composition* X_2W_{19} *et* XW_9 (X = P, As, Sb, Bi) *et relation avec celles de composition* XW_{11}.

Note (*) de Mme **Claude Tourné**, MM. **Alain Revel**, **Gilbert Tourné** et Mme **Micheline Vendrell**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'alcalinisation progressive de $P^{V}W_{11}O_{39}^{7-}$ donne l'anion $P_2^{V}W_{19}O_{69}^{14-}$, puis un hétéropolyanion de composition formelle voisine de $(PW_9O_{34}^{9-})_n$. $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$ fixe deux ions Z^{2+} d'éléments de transition pour former un type nouveau $P_2Z_2W_{19}O_{69}(OH_2)_x^{10-}$. $AsW_{11}O_{39}^{7-}$, peu stable, ne donne que l'homologue $(AsW_9O_{34}^{9-})_n$. $As_2^{III}W_{19}O_{67}^{14-}$ est obtenu à $4 \lesssim pH \lesssim 7{,}5$ et se comporte comme $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$ avec des ions Z^{2+}. Aux $pH > 7{,}5$ sont isolés les sels de sodium ou potassium d'ions $As^{III}W_9O_{33}^{9-}$ et $Sb^{III}W_9O_{33}^{9-}$ monomères. Les relations avec les hétéropolyanions de composition XW_{11} sont discutées.

Des hétéropolyanions (HPA) ([1]) tungstiques ont déjà été obtenus avec les éléments P, As, Sb et Bi [([2]), ([3])]. Les composés isolés n'ont pu être identifiés que par les seules méthodes préparative et analytique, ici insuffisantes à cause de la diversité des compositions (souvent très voisines) et de la prépondérance de la masse de tungstène. Le contrôle de tous les produits par radiocristallographie est nécessaire pour détecter la présence de quantités non négligeables et très variables de paratungstates qui apparaissent dans certaines préparations. L'identification des phases obtenues facilite l'interprétation.

La présence de cinq électrons de valence sur l'atome central semble favoriser une plus grande diversité d'espèces anioniques, contrairement aux cas de Si, Ge, B, Zn, etc. La coordination de P (V) ou As (V) est toujours tétraédrique mais celle de P (III), As (III), Sb (III) et Bi (III) est influencée par la présence d'une paire électronique libre. Le groupe central de l'HPA ne peut plus être de forme tétraédrique régulière, mais de forme pyramidale (type PF_3 ou tétraèdre incomplet), de formes dérivées de la bipyramide triangulaire (type SbF_4^-) ou de l'octaèdre (type SbF_5^{--}), pyramide à base carrée. Nous pensons que la première forme est la plus probable. Les anions les plus gros se limiteraient ainsi à des groupes XW_9 bâtis autour d'un groupe central XO_3^{3-}, ou à des associations de ces groupes XW_9. On sait, par ailleurs, que cette possibilité existe pour P (V) ou As (V) : dans le groupe PO_4^{3-} ou AsO_4^{3-} l'une des liaisons PO ou AsO peut jouer un rôle différent des trois autres notamment ne pas se coordiner à des octaèdres tungstiques. Effectivement, un groupe PW_9O_{34} est nettement mis en évidence dans la structure de l'ion $Co_4(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2^{10-}$ où X est P (V) ou As (V) ([4]).

L'étude, résumée, de ce qui suit a permis de séparer et de caractériser des HPA qui répondent à ces critères.

IONS $P_2^{V}W_{19}O_{69}^{14-}$ ET $As_2^{III}W_{19}O_{67}^{14-}$. — $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$ résulte de la dégradation basique ménagée de $PW_{11}O_{39}^{7-}$ (on peut aussi partir de $PW_{12}O_{40}^{3-}$) et est isolé en milieu potassique. Cette transformation se produit dès pH 5,4. Il est recristallisable dans l'eau bien qu'il soit difficile de le débarrasser de toute trace de paratungstate. Le solide réagit avec des ions bivalents tels que VO^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} pour donner des complexes d'un type nouveau de composition $P_2Z_2W_{19}O_{69}(OH_2)_x^{10-}$ ([5]), où Z représente l'ion bivalent. Le passage quantitatif de $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$ à $PW_{11}O_{39}^{7-}$ est possible par la réaction

$$P_2W_{19}O_{69}^{14-} + 3\,WO_3 \rightarrow 2\,PW_{11}O_{39}^{7-},$$

où WO_3 est sous forme d'hydrate jaune facilement « soluble » dans les monotungstates ou de solution colloïdale. Une réaction avec un mélange $2\,MoO_3+WO_3$ fournit un nouvel homologue molybdotungstique $PMoW_{10}O_{39}^{7-}$ ([6]). Ces réactions, l'analyse du sel de potassium et sa dégradation alcaline totale jusqu'à formation de monotungstate confirment la formule $P_2W_{19}O_{69}^{14-}$. Son homologue arsénié n'a pu être obtenu avec As (V),

Mais avec As (III) un HPA apparemment homologue est obtenu par la réaction suivante :

$$As_2O_3+19\,WO_4^{--}+24\,H^+ \rightarrow As_2W_{19}O_{67}^{14-}+12\,H_2O.$$

Le sel de potassium, facilement isolé, réagit aussi avec des ions Z^{2+} tels que Co^{2+} formant des complexes $As_2^{III}Z_2W_{19}O_{67}(OH_2)_x^{10-}$ dont les spectres d'absorption en solution aqueuse et les spectres de réflectance diffuse sont analogues à ceux des complexes $P_2Z_2W_{19}O_{69}(OH_2)_x^{10-}$ ([7]).

Aucun homologue ne semble se former avec Sb (III) ou Bi (III). Alors que l'ion $P_2^VW_{19}$ ne peut donner $P_2^VW_{21}O_{71}^{6-}$ seul par acidification, $As_2^{III}W_{19}$ aboutit totalement à $As_2^{III}W_{21}$ jaune séparé par Souchay et ses coll. ([8]).

Ions $(P^VW_9O_{34}^{9-})_n$ et $(As^VW_9O_{34}^{9-})_n$. — La dégradation alcaline de P_2W_{19} et de AsW_{11} conduisent à des produits isotypes constitués, sous forme de sels de potassium, par de petits cristaux cubiques généralement non mâclés. Ces sels peu solubles (le complexe phosphoré est seul assez facilement recristallisable) ont une composition très voisine de $K_{9-\varepsilon}H_\varepsilon XW_9O_{34}$ où X est P (V) ou As (V) et ε varie selon le pH mais est généralement inférieur à 0,5. Les diagrammes de poudre peuvent être indexés dans le système cubique centré avec $a = 30{,}2$ Å et environ 20 molécules formelles XW_9 par maille. L'action de cations tels que Co^{2+} aboutit toujours à des mélanges desquels on peut isoler le sel de l'ion $Co_4(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2^{10-}$ ([4]). Aussi, il est très probable qu'il s'agisse d'un anion XW_9 polymérisé.

Une préparation directe par acidification d'un mélange phosphate-tungstate fournit plus facilement un produit exempt de paratungstate.

Seule une étude structurale (en cours) permettra de révéler la formule exacte de ces ions.

Ions $As^{III}W_9O_{33}^{9-}$ et $Sb^{III}W_9O_{33}^{9-}$. — L'oxyde As_2O_3 se dissout dans une solution de monotungstate. La réaction suivante a lieu en acidifiant (le pH final est voisin de 9) :

$$As_2O_3+18\,WO_4^{--}+18\,H^+ \rightarrow 2\,As^{III}W_9O_{33}^{9-}+9\,H_2O.$$

Avec Sb_2O_3 une réaction analogue se produit en dissolvant préalablement cet oxyde dans la quantité calculée de HCl. On peut isoler les sels de sodium par précipitation à l'acétate de sodium et les sels de potassium par emploi de K_2WO_4. Le pH minimal d'obtention de ces produits est 7,7.

Les sels de sodium, plus solubles, réagissent avec des cations Z^{2+} (par exemple Co^{2+}) pour donner des complexes $Z_3(X^{III}W_9O_{33})_2^{12-}$ [bleu intense pour Co (II)] de spectres analogues à ceux de $P_2^VZ_2W_{19}^{10-}$ et $As_2^{III}Z_2W_{19}^{10-}$.

Les sels de potassium présentent la particularité inattendue d'une isotypie avec ceux de la série structurale c. f. c. ($K_8SiW_{11}O_{39}$, 14 H_2O, $K_9BW_{11}O_{39}$, 12 H_2O, $K_8ZnZnW_{11}O_{40}H_2$, aq. etc.) ([9]).

Ces derniers ions sont donc simples, le groupement XW_9 ayant la structure incomplète de Keggin. L'orientation statistique de ces ions dans la maille c. f. c. est équivalente à un ion complet de Keggin (XW_{12}) comme on l'a observé pour les ions « lacunaires » XW_{11} ou les ions mixtes XZW_{11} (9). Cette observation confirme l'hypothèse d'une formule plus complexe pour les ions $(X^VW_9O_{34}^{9-})_n$. Si ceux-ci étaient simples, il y aurait une forte probabilité pour que la structure des sels de potassium s'apparente à celle des ions de la série c. f. c.

Relations avec les ions de composition XW_{11}. — On connaît $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et $AsW_{11}O_{39}^{7-}$ (ce dernier peu stable) qui constituent la première étape de la dégradation alcaline de P^VW_{12} et As^VW_{12}. Aucune espèce $P^{III}W_{11}$ ou $As^{III}W_{11}$ n'a encore été isolée. Une espèce incolore accompagne souvent l'ion jaune As_2W_{21} en milieu acide, mais n'est obtenue qu'en très faible quantité. Par contre des ions de composition $X^{III}W_{11}$ se forment en milieu légèrement acide (10) avec Sb (III) et Bi (III). Ils réagissent avec des cations d'éléments de transition, mais l'analogie avec les ions « lacunaires » tels que PW_{11} ou SiW_{11} se limite à cette réaction. Celle-ci est par ailleurs, nettement réversible. La stabilité de SbW_{11}, et BiW_{11} en milieu acide constitue aussi une différence remarquable. D'autres observations encore suggèrent une constitution différente de celle des ions XW_{11} à structure de Keggin.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

(1) Le terme hétéropolyanion sera souvent remplacé par son abréviation HPA.

(2) A. Rosenheim et A. Wolff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 64, 1930, p. 193.

(3) W. Gibbs, *Amer. Chem. J.*, 7, 1885, p. 317.

(4) T. J. R. Weakley, H. T. Evans Jr, J. S. Showell, G. F. Tourne et C. M. Tourne, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, p. 139.

(5) A. Revel, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, décembre 1969.

(6) R. Colom, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, septembre 1972. Étude d'ensemble à paraître.

(7) Travail en cours.

(8) Communication privée.

(9) C. M. Tourne et G. F. Tourne, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1363.

(10) P. Souchay, M. Leray et G. Herve, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1337.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques phases dérivées du ferrite bicalcique* $Ca_2Fe_2O_5$.

Note (*) de MM. **Jean-Claude Grenier, Francis Menil, Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

L'étude de la substitution du fer par le chrome ou le cobalt au sein du ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ a permis de mettre en évidence deux domaines de solutions solides de formulation $Ca_2Fe_{2-x}M_xO_5$, dont les limites sont respectivement $x = 0,50$ et $x = 0,55$, la symétrie de la maille restant P *n m a*. L'étude des échantillons par résonance Mössbauer montre que les ions Cr^{3+} occupent préférentiellement les sites octaédriques du ferrite bicalcique, alors que les ions Co^{3+} se distribuent d'une manière quasi-statistique entre sites octaédriques et tétraédriques.

La structure orthorhombique du ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ (groupe spatial P *n m a*), étudiée pour la première fois par Bertaut et coll. ([1]), a été affinée depuis par Colville ([2]) et Berggren ([3]). Elle dérive directement de celle de la perovskite, les lacunes d'oxygène — un atome sur six — s'ordonnant selon des rangées parallèles à l'axe *a*. On obtient ainsi une succession de feuillets d'octaèdres à sommets communs (FeO_6), reliés entre eux par des rangées de tétraèdres (FeO_4) se développant selon l'axe *a*. En accord avec les auteurs antérieurs nous attribuons au ferrite bicalcique les paramètres :

$$a = 5,429 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 14,776 \pm 0,010 \text{ Å}, \quad c = 5,598 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$\rho_{exp} = 3,99 \pm 0,01 \quad (\rho_{calc} = 4,02).$$

L'étude systématique des phases dérivées du ferrite bicalcique nous a permis de mettre en évidence une solution solide originale avec le cobalt $Ca_2Fe_{2-x}Co_xO_5$, et de préciser une brève Note de Corliss et coll. ([4]) signalant la substitution partielle du fer par le chrome.

La préparation des phases $Ca_2Fe_{2-x}M_xO_5$ (M = Cr, Co) a été effectuée par synthèse à l'état solide en nacelle de platine à 1150°C sous pression d'oxygène de 0,2 bar, à partir du carbonate $CaCO_3$ et des oxydes Fe_2O_3, Cr_2O_3 ou Co_3O_4 en proportions voulues. De nombreux recuits sont nécessaires pour l'obtention d'une solution solide homogène.

L'analyse radiocristallographique effectuée avec une anticathode de fer permet de déterminer les domaines d'existence des solutions solides et de préciser leurs valeurs limites de x qui sont respectivement de 0,50 et 0,55 dans les cas du chrome et du cobalt. Le tableau I rassemble les paramètres cristallins de trois d'entre elles.

TABLEAU I

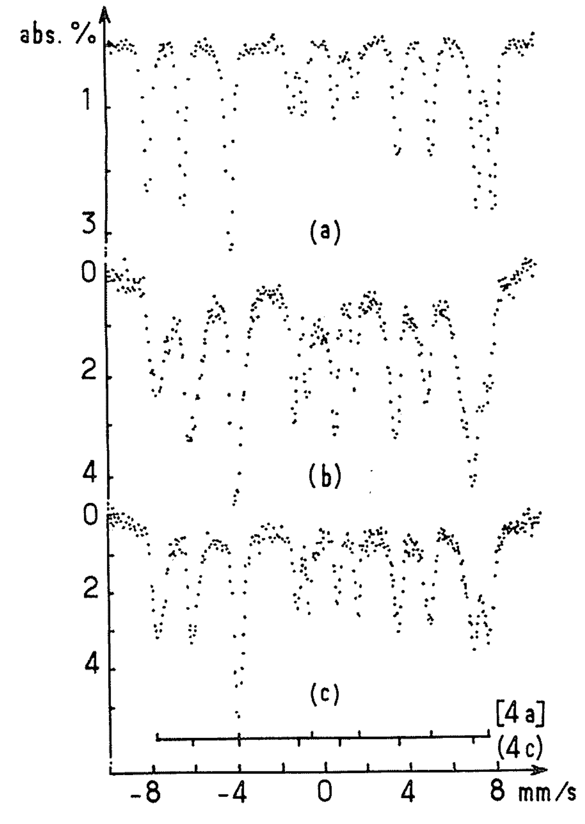
Phases	*a* (± 0,005 Å)	*b* (± 0,010 Å)	*c* (± 0,005 Å)	V (± 1 Å³)
$Ca_2Fe_{1,50}Cr_{0,50}O_5$	5,417	14,769	5,589	447
$Ca_2Fe_{1,70}Co_{0,30}O_5$	5,378	14,761	5,590	444
$Ca_2Fe_{1,50}Co_{0,50}O_5$	5,361	14,757	5,578	441

La légère contraction de la maille est conforme à la décroissance des rayons ioniques selon Ahrens ([5]) :

$$R_{Fe^{3+}} = 0,64 \text{ Å}, \quad R_{Cr^{3+}} = 0,63 \text{ Å} \quad \text{et} \quad R_{Co^{3+}} = 0,63 \text{ Å}.$$

Elle suppose cependant une structure électronique à spin fort pour le cobalt, dont le rayon ionique serait nettement plus faible — $R_{Co^{+III}} = 0{,}50$ Å ([6]) — dans le cas d'une structure électronique à spin faible. Une étude magnétique a d'ailleurs confirmé notre interprétation ([7]).

L'analyse chimique par fluorescence X a permis de vérifier les rapports Fe/M des échantillons obtenus. La détermination du degré d'oxydation du cobalt susceptible



Spectres Mössbauer des phases $Ca_2Fe_{2-x}M_xO_5$.
(*a*) M = Fe; (*b*) M = Cr, $x = 0{,}50$; (*c*) M = Co, $x = 0{,}50$.

d'entraîner des écarts à la stœchiométrie en oxygène, a été effectuée en présence d'ions ferreux : dans nos conditions expérimentales il s'est toujours avéré égal à $3{,}00 \pm 0{,}02$.

Le ferrite bicalcique contenant un nombre égal d'atomes de fer en sites octaédriques (4 *a*) et en sites tétraédriques (4 *c*), il importait de préciser la répartition cationique au sein des phases substituées. Nous avons utilisé la résonance Mössbauer sur le noyau du ^{57}Fe au moyen d'un spectromètre multiéchelle calibré à l'aide du spectre du fer élémentaire à 295 K. La figure représente les spectres de $Ca_2Fe_2O_5$, $Ca_2Fe_{1,50}Cr_{0,50}O_5$ et $Ca_2Fe_{1,50}Co_{0,50}O_5$ obtenus à 295 K. Ceux-ci, caractéristiques d'un état magnétiquement ordonné — des mesures de susceptibilité ont montré que cet état était antiferromagné-

tique ([7]) — sont constitués par la présence simultanée de deux structures hyperfines correspondant l'une aux ions Fe^{3+} en sites (4 *a*) l'autre aux ions Fe^{3+} en sites (4 *c*). Les spectres se différencient par le champ hyperfin, le plus fort correspondant aux sites octaédriques ($H_O > H_T$).

La mesure des aires des raies relatives à chaque type de site conduit directement à la détermination de la répartition cationique si l'on admet, comme c'est généralement le cas ([8]), que leurs intensités sont essentiellement proportionnelles à la concentration en atomes de fer dans les deux sites, les facteurs d'émission sans recul ayant pratiquement la même valeur. Nous admettons en outre que ces facteurs ne sont pas modifiés au sein des phases substituées.

TABLEAU II

Phases	H_O (± 5 kOe)	H_T (± 5 kOe)	Fe^{3+} (4 *a*)/Fe^{3+} (4 *c*) (± 0,04)	x_O (± 0,02)	x_T (± 0,02)
$Ca_2Fe_2O_5$	509	429	0,98	–	–
$Ca_2Fe_{1,50}Cr_{0,50}O_5$ ...	490	413	0,71	0,38	0,12
$Ca_2Fe_{1,50}Co_{0,50}O_5$...	486	407	1,07	0,23	0,27

Le tableau II traduit les résultats expérimentaux de la figure. Fe^{3+} (4 *a*)/Fe^{3+} (4 *c*) représente le rapport des aires relatives aux deux familles de raies, x_O et x_T sont les taux en ions M^{3+} présents en sites octaédriques et tétraédriques ($x_O + x_T = x$).

Les valeurs de x_O et de x_T montrent que les atomes de chrome occupent préférentiellement les sites octaédriques alors que ceux de cobalt se répartissent à peu près également dans les deux types de sites. Ce résultat, parfaitement prévisible dans le cas du chrome, est beaucoup plus surprenant dans le cas du cobalt où la présence en quantité notable d'ions Co^{3+} en sites tétraédriques n'est pas usuelle.

Le comportement magnétique de ces phases est évidemment étroitement lié à cette distribution cationique. Il fera l'objet d'un prochain Mémoire ([7]).

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) E. F. Bertaut, P. Blum et A. Sagnières, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 149.
(2) A. A. Colville, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1469.
(3) J. Berggren, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 3616.
(4) L. M. Corliss, J. M. Hastings, W. Kunnmann et E. Banks, *Acta Cryst.* Suppl., 21, 1966, p. A 95.
(5) L. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.
(6) G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (sous presse).
(7) J. C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (sous presse).
(8) *Proceedings of the Conference on the application of the Mössbauer effect* (I. Dezsi), Akademiai Kiado, Budapest, 1971.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation de l'indice de réfraction des couches de Langmuir Blodgett en fonction des conditions de prélèvement.* Note (*) de M. **Hans Hasmonay**, Mme **Monique Dupeyrat** et M. **René Dupeyrat**, transmise par M. Georges Champetier.

On décrit une méthode permettant de réaliser des couches multiples de Langmuir-Blodgett dont l'indice de réfraction peut varier de 1,2 à 1,5. Ces films peuvent être utilisés comme couche « antireflet ».

Blodgett ([1]) a montré que des couches multiples de stéarate de baryum et d'arachidate de cadmium, prélevées sur verre d'indice 1,5 dans le visible, selon la méthode de Langmuir-Blodgett ([2]), présentent des couleurs d'interférences après avoir été immergées dans un solvant organique tel que le benzène, l'alcool éthylique ou l'acétone. En fait, les couches multiples sont constituées par un mélange de stéarate ou arachidate (A^-) et d'acide (AH) dont la proportion varie suivant le pH de prélèvement. L'apparition des couleurs d'interférences est attribuée par cet auteur à un abaissement de l'indice de réfraction « moyen » du film prélevé, par suite de la dissolution de l'acide par le solvant organique. Les films ainsi traités que nous appellerons « films lacunés » peuvent être utilisés comme couche « antireflet ». L'effet dépend évidemment de l'indice et Blodgett a tenté de modifier l'indice de réfraction du film en dissolvant une quantité plus ou moins grande de l'acide présent c'est-à-dire en faisant varier le temps de « lacunation ». Ce procédé assez empirique ne permet pas d'obtenir des couches homogènes et les résultats ne sont pas reproductibles. C'est pourquoi nous proposons une autre méthode pour préparer des films d'indice donné dans un intervalle dont les limites sont approximativement 1,20 et 1,50. Si la variation d'indice dépend de la plus ou moins complète dissolution de l'acide, l'indice obtenu sera d'autant plus faible que le rapport $(A^-)/(AH)$ dans le film prélevé est plus petit. Il suffit donc théoriquement de faire varier le pH de prélèvement dans un domaine convenablement choisi et de « lacuner » complètement la couche ainsi obtenue pour obtenir des couches homogènes et des valeurs d'indice reproductibles. Ce travail présente les résultats obtenus avec le stéarate de baryum. On obtient des résultats analogues avec d'autres ions. Seules changent les valeurs convenables du pH de prélèvement.

MÉTHODE DE MESURE. — La méthode de prélèvement a été décrite ailleurs ([3]). Pour évaluer l'indice de réfraction des « films lacunés » nous avons tracé les courbes représentant la variation du coefficient de réflexion R, en incidence pratiquement normale, en fonction de la longueur d'onde λ de la lumière incidente. En effet, l'intensité, mesurée classiquement au moyen d'un photomultiplicateur, résulte d'un phénomène d'interférences entre les rayons réfléchis par l'interface air-film et ceux réfléchis par l'interface film-verre. La courbe $R = f(\lambda)$ présentera un ou plusieurs extremums. Les longueurs d'onde correspondant aux minimums sont données par la relation classique

$$n e = (2K+1)\frac{\lambda}{4}, \tag{1}$$

e étant l'épaisseur du film, K un entier. Le coefficient de réflexion pour un minimum R_m est lié aux indices de réfraction du film n et du verre n_v par la relation

$$R_m = \left(\frac{n_v - n^2}{n_v + n^2}\right)^2. \qquad (2)$$

Les longueurs d'onde correspondant aux maximums de réflexion sont données par la relation

$$n\,e = K\frac{\lambda}{2} \qquad (3)$$

et la valeur du coefficient de réflexion aux maxima de réflexion R_M est théoriquement égale au coefficient de réflexion du verre nu R_v. Les relations (1) ou (3) permettent de

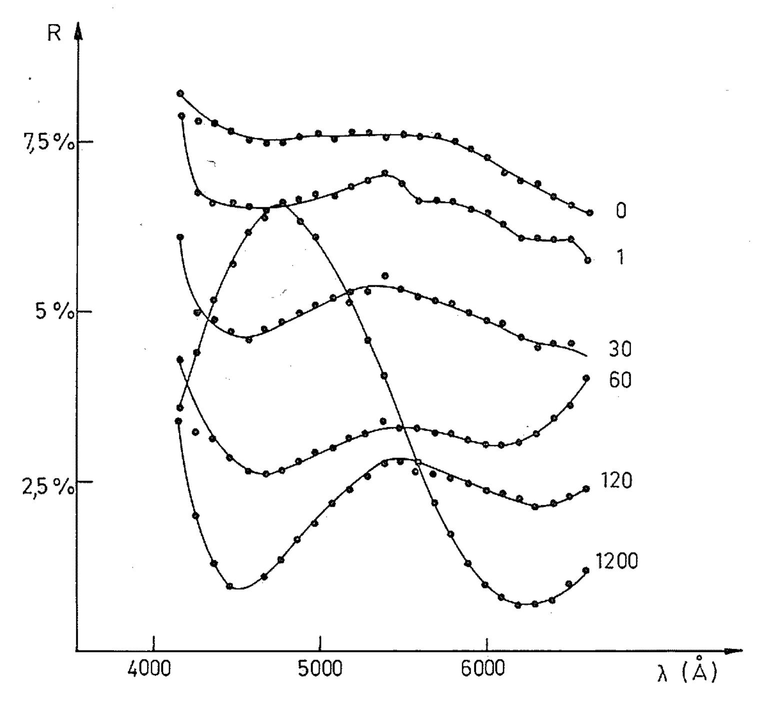


Fig. 1. — Modification de l'allure des courbes $R = f(\lambda)$ suivant le temps de lacunation indiqué pour chaque courbe en minutes.

calculer l'épaisseur optique $n\,e$ du film. La relation (2) permet de calculer son indice de réfraction.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — *Variation de l'indice avec le temps de lacunation.* — Nous avons soumis les couches de stéarate de baryum, prélevées à un pH et sous une pression donnés, à une dissolution progressive. La figure 1 représente les courbes $R = f(\lambda)$ pour différentes valeurs du temps de lacunation. On remarque qu'elles sont incohérentes

sauf la dernière ($t = 1\,200$ mn) dont l'allure n'est plus modifiée si le film reste immergé dans le solvant plusieurs jours. Par ailleurs la lacunation n'est pas homogène ce qui se manifeste par l'apparition aléatoire de taches de couleurs d'interférences différentes. Il apparaît donc que la notion d'indice de réfraction ne prend un sens que lorsque la lacunation est terminée. C'est dans ces conditions que nous avons toujours opéré dans la suite.

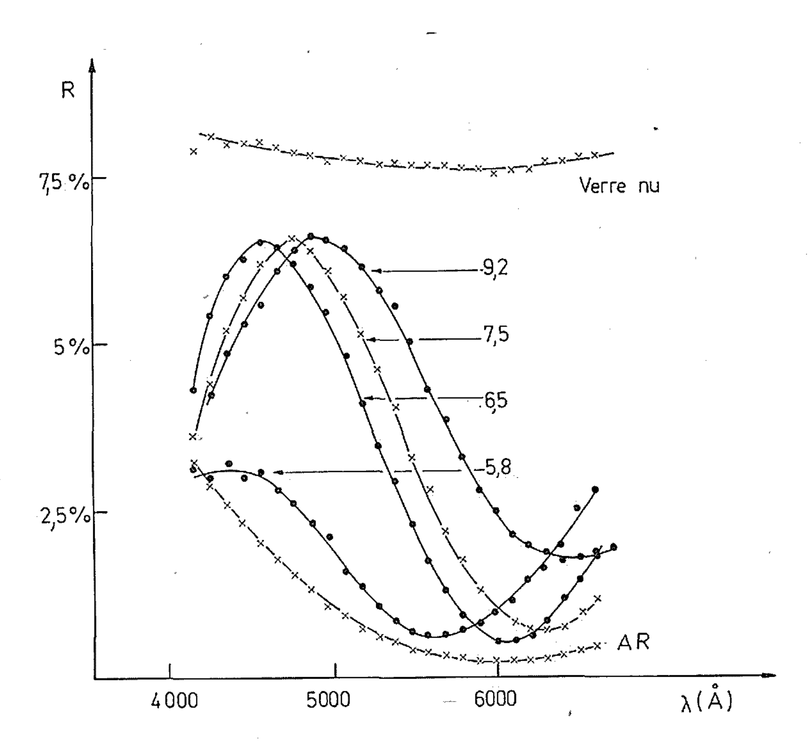


Fig. 2. — Modification de l'allure des courbes $R = f(\lambda)$ suivant le pH de prélèvement qui est indiqué pour chaque courbe.

A. R. : antireflet comportant 25 couches prélevées à pH 6,7.

Variation de l'indice avec le nombre de couches. — On peut envisager que des films préparés dans les mêmes conditions présentent une variation de l'indice avec le nombre de couches prélevées à cause de l'existence d'un « gradient de lacunation » par exemple. Pour vérifier cette hypothèse on a réalisé 21 films de stéarate de cadmium comportant de 15 à 100 couches et constaté que, à la précision des mesures, ils présentent le même indice. De même deux films de stéarate de baryum prélevés à pH 7,5 sous une pression de 25 dynes/cm comportant 80 et 120 couches ont pour indice le premier 1,31, le second 1,34 et 1,32 (suivant qu'il s'agit du premier ou du second minimum). L'accord est satisfaisant compte tenu de la variation d'indice avec la longueur d'onde. Nous admettons donc la constance de l'indice dans toute la couche.

Variation de l'indice avec le pH de prélèvement. — Nous avons réalisé des films d'épaisseur égale à 80 couches prélevés à des pH variant de 5,8 à 9,2 sous une pression de 25 dynes/cm.

La figure 2 représente les courbes $R = f(\lambda)$ pour différents pH. On constate que R_M est plus petit que R_v ce qui signifie qu'un certain pourcentage est perdu par diffusion et absorption. Pour une première évaluation, nous avons admis que les pourcentages de lumière perdue pour un maximum ou un minimum voisins sont les mêmes. Cette approximation appliquée dans des expériences du même type sur des films non lacunés s'est révélée correcte. Le tableau résume les résultats obtenus à partir de la formule (2).

pH....................	5,8	6,5	7,5	9,2
n.....................	1,12	1,28	1,31	1,36

Nous avons remarqué que l'épaisseur d'une couche calculée à partir des relations (1) et (2) est toujours un peu plus petite que celle qu'on mesure par spectroscopie X. Cela pourrait signifier qu'il se produit un certain effondrement de la structure au cours de la lacunation.

Effet antireflet. — Tous les films de stéarate de baryum comportant de 20 à 30 couches prélevées à un pH convenable et « lacunées » présentent un effet « antireflet » visible à l'œil nu. A titre d'exemple la courbe AR de la figure 2 montre cette propriété dans le cas d'un film d'indice 1,27. On peut espérer abaisser encore le coefficient de réflexion en utilisant un film d'indice égal à $\sqrt{n_v}$ pour lequel l'effet est théoriquement maximal.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) K. B. Blodgett, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 391.
(2) K. B. Blodgett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 495.
(3) C. Vogel et M. Dupeyrat, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 105.

Laboratoire de Chimie physique
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris*
et
Laboratoire de Spectroscopie moléculaire
et Raman,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 22,
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexe mixte chlorohydroxo de l'argent* (I). Note (*) de M. **Jacques Pouradier** et Mme **Marie-Claude Gadet**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

En plus des complexes homogènes $AgCl_n^{(n-1)(-)}$ et $Ag(OH)_n^{(n-1)(-)}$, l'argent (I) forme un complexe mixte $AgCl(OH)^-$ avec les ions chlorure et hydroxyde. A 25°, le pK de ce complexe est 4,7.

L'argent (I) forme avec les ions chlorure et hydroxyde des complexes homogènes $AgCl_n^{(n-1)(-)}$ et $Ag(OH)_n^{(n-1)(-)}$ qui rendent correctement compte de la solubilité des sels d'argent dans les solutions aqueuses de chlorure tant que le pH de celles-ci n'excède pas une limite de l'ordre de 13,5. Au-delà apparaissent des différences qui augmentent avec les concentrations en ions Cl^- et OH^- libres. Le désaccord n'étant pas explicable par les incertitudes inhérentes aux coefficients d'activité, on est conduit à supposer que les solutions basiques contiennent des complexes mixtes chlorohydroxo de formule $AgCl_x(OH)_y^{(x+y-1)(-)}$.

Développant cette hypothèse, on peut écrire :

$$(\text{Ag en solution}) = (Ag^+) + \sum (AgCl_n^{(n-1)(-)}) + \sum (Ag(OH)_n^{(n-1)(-)}) + \sum (AgCl_x(OH)_y^{(x+y-1)(-)})$$

soit, en introduisant les constantes de dissociation apparentes à la force ionique considérée :

$$(\text{Ag en solution}) = (Ag^+)\left[1 + \sum \frac{(Cl^-)^n}{K_{n,Cl^-}} + \sum \frac{(OH^-)^n}{K_{n,OH^-}} + \sum \frac{(Cl^-)^x (OH^-)^y}{K_{x,y}}\right].$$

Dans les solutions saturées, en présence d'un excès de solide, la concentration des ions argent libres est limitée par celle de l'anion dont le sel d'argent est le moins soluble dans le milieu envisagé. Compte tenu des produits de solubilité [à 25°, $K_{AgOH} = 1{,}95.10^{-8}$ (1), $K_{AgCl} = 1{,}77.10^{-10}$ (2)], il s'agit du chlorure dès que le rapport $(Cl^-)/(OH^-)$ en solution excède $1{,}77.10^{-10}/1{,}95.10^{-8}$, c'est-à-dire approximativement 10^{-2}.

Il vient alors :

$$(\text{Ag en solution}) = \frac{K_{AgCl}}{(Cl^-)}\left[1 + \sum \frac{(Cl^-)^n}{K_{n,Cl^-}} + \sum \frac{(OH^-)^n}{K_{n,OH^-}} + \sum \frac{(Cl^-)^x (OH^-)^y}{K_{x,y}}\right].$$

Seuls les termes indépendants de (OH^-) interviennent en milieu acide ou faiblement alcalin et le rôle des ions OH^- peut être déterminé en considérant l'accroissement de solubilité provoqué par l'alcalinisation de la solution.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — Des solutions titrées de chlorure alcalin de pH variés sont mises au contact d'oxyde ou de chlorure d'argent et agitées à 25,0° jusqu'à équilibre de dissolution, ce qui demande généralement plusieurs jours, Lorsque celui-ci est établi, les suspensions sont centrifugées et leur teneur en argent est déterminée potentiométriquement avec une solution d'iodure de potassium.

Dans tous les essais la force ionique a été maintenue constante par addition contrôlée de nitrate de potassium. La quantité de sel solide ajouté (oxyde ou chlorure) a été ajustée de façon à ce que l'excès soit suffisamment faible pour qu'une variation éventuelle de sa composition n'altère par les résultats.

La concentration des ions OH^- libres, qui est fixée par la quantité de soude ajoutée, a été contrôlée en se basant sur la solubilité de l'oxyde d'argent dans les solutions exemptes de chlorure.

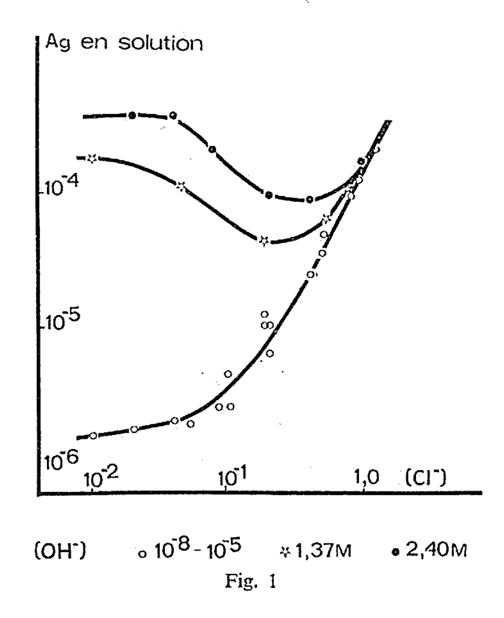


Fig. 1

Toutes les manipulations ont été faites en lumière atténuée (lampe à incandescence derrière un écran « Wratten » jaune n° 00).

Quelques résultats sont reportés sur la figure 1 en fonction de la teneur en chlorure, chaque courbe correspond à la concentration des ions OH^- indiquée en légende.

Interprétation des résultats. — En désignant par Δ_{Ag} l'accroissement de solubilité accompagnant le passage d'un milieu neutre à un milieu très basique (pH ~ 14), on a

$$\Delta_{Ag} = \frac{K_{AgCl}}{(Cl^-)}\left[\sum\frac{(OH^-)^n}{K_{n,OH^-}} + \sum\frac{(Cl^-)^x(OH^-)^y}{K_{x,y}}\right]$$

ou encore

$$(Cl^-)\,\Delta_{Ag} = K_{AgCl}\left[\sum\frac{(OH^-)^n}{K_{n,OH^-}} + \sum\frac{(Cl^-)^x(OH^-)^y}{K_{x,y}}\right].$$

D'après cette équation, à concentration constante en ions OH^-, le report du terme composite $(Cl^-)\,\Delta_{Ag}$ en fonction de (Cl^-) fournit des courbes dont l'étude des dérivées permet d'atteindre les paramètres x impliqués. En pratique l'analyse s'est avérée être extrêmement simple car les courbes obtenues étaient toutes assimilables à des droites (*fig.* 2) et donnaient immédiatement $x = 1$.

Connaissant x, on a déterminé y en considérant l'influence de l'alcalinité sur les coefficients angulaires des droites de la figure 2. Ceux-ci ont été calculés par la méthode du moindre carré des écarts et reportés dans le tableau en regard des concentrations en ions

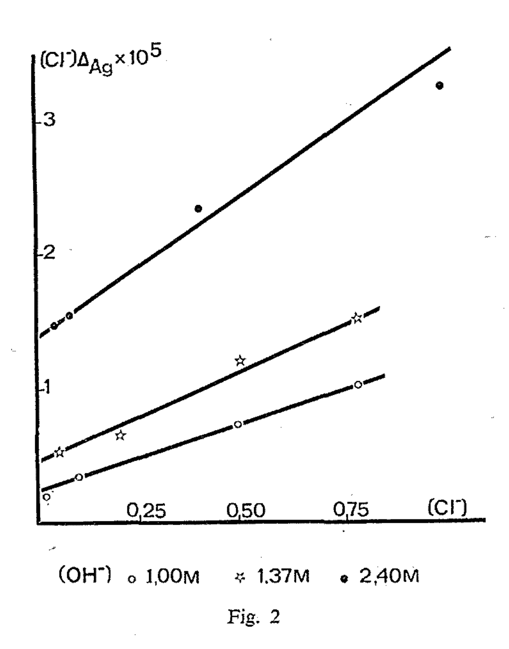


Fig. 2

OH^- correspondantes. Le rapport entre ces données restant approximativement constant on a $y = 1$ et en associant cette valeur à celle de x obtenue précédemment on voit que les solutions étudiées renfermaient un complexe mixte de formule $AgCl(OH)^-$.

TABLEAU

(OH^-)	Coefficient de régression ($\times 10^6$)	Coefficient de régression/(OH^-) ($\times 10^6$)	pK
1,00	9,30	9,30	4,72
1,37	13,0	9,49	4,73
2,40	20,2	8,42	4,68

Ce complexe n'est peut-être pas le seul mixte chlorohydroxo de l'argent, mais il est certainement très nettement prépondérant car il rend correctement compte de l'ensemble des résultats expérimentaux. Dans ces conditions, on peut déterminer sa constante de dissociation

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-][OH^-]}{[AgCl(OH)^-]}$$

à partir des mesures de solubilité.

Les calculs ont admis qu'en raison de sa charge unitaire le mixte $AgCl(OH)^-$ est affecté d'un coefficient d'activité voisin de celui des ions hydroxyde et les résultats en sont indiqués dans la dernière colonne du tableau. On obtient ainsi :

$$pK_{AgCl(OH)^-} = 4,7 \quad \text{à } 25°.$$

Comparée aux pK des complexes homogènes correspondants, à savoir 4,0 pour $Ag(OH)_2^-$ [calculé d'après les données de (3)] et 5,25 pour $AgCl_2^-$ [(4), (5)] cette valeur est voisine de la moyenne, montrant par là que la stabilité du mixte n'est pas, ou est peu, exacerbée par rapport à celles de ses composants homogènes.

(*) Séance du 20 août 1973.

(1) G. Biedermann et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 717-725.
(2) B. B. Owen et S. R. Brinkley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2233-2239.
(3) H. L. Johnston, F. Cuta et A. G. Garrett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2311-2325.
(4) J. H. Jonte et D. S. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2052-2054.
(5) H. Chateau et B. Hervier, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 637-642.

Centre de Recherches de la Société Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Amidoximes IV : Influence des solvants sur les fréquences de vibration de valence* OH *et* NH *dans quelques amidoximes. Formation de complexes* 1-2.

Note (*) de Mmes **Raymonde Mathis**, **Claudie Nouguès**, MM. **Christian Malavaud** et **Jean Barrans**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge de quelques amidoximes en solution met en évidence une mobilité du doublet de l'atome d'azote de la fonction amine intermédiaire entre celle des amines et celle des amides : résultat cohérent avec la réactivité de ce groupement et avec l'étude en RMP de la libre rotation autour de la liaison C—N.

Un travail antérieur ([1]) a mis en évidence la non-équivalence des atomes d'hydrogène du groupement NH_2 dans les amidoximes primaires :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow N-OH \\ \searrow N\begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow H\end{matrix}\end{matrix}$$

L'étude de ces composés dans des solvants plus ou moins polaires permet, d'une part de mesurer la mobilité des atomes d'hydrogène des groupements OH et NH_2, d'autre part de déterminer la nature des complexes (1-1 ou 1-2) formés par l'association du groupement NH_2 et des solvants accepteurs de protons.

Les nombres d'ondes mesurés dans une douzaine de solvants pour cinq amidoximes (quatre primaires et une secondaire) sont rassemblés dans les tableaux I et II. On voit (tableau I) que le nombre d'ondes ν_{OH} des amidoximes est voisin de celui du phénol (un peu plus élevé, surtout pour un radical R aliphatique); son abaissement dans les solvants reste sensiblement le même pour toutes les amidoximes examinées (200-230 cm^{-1} pour $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$). Il est compris entre ceux relatifs au phénol (277 cm^{-1}) et au méthanol (140 cm^{-1}). L'hydrogène du groupement OH a donc une acidité comprise entre celles de $CH_3O\underline{H}$ et $C_6H_5O\underline{H}$.

Le tableau II met en évidence un parallélisme des variations des nombres d'onde ν_{NH} as et ν_{NH} sym dans les solvants (pour les composés, I, II, III, IV); les complexes correspondants sont donc des complexes de type 1-2 (une molécule de soluté s'associe à deux molécules de solvant, et l'association des deux liaisons

$$NH\left[N\begin{matrix}\nearrow H \ldots \text{solvant} \\ \searrow H \ldots \text{solvant}\end{matrix}\right]$$

donne lieu à des abaissements des nombres d'ondes identiques pour les deux modes de vibration, symétrique et antisymétrique. On observe quelques divergences pour le composé IV dans l'acétonitrile et la dibutylcétone.

Nous avons remarqué antérieurement ([1]) que l'écart $\nu_{as} - \nu_{sym}$ pour ce composé traduisait une non-équivalence plus grande des deux liaisons NH que dans les autres amidoximes (influence de l'azote intracyclique). Cette non-équivalence peut être légèrement

TABLEAU I

$\nu_{OH\ libre}$ (cm^{-1})

Solvants	R—C(=NOH)NH_2 (I)	(II)	(III)	(IV)	CH_3—C(=NOH)NH—Φ (V)	C_6H_5OH	CH_3OH
CCl_4	3 622	3 621	3 617	3 614	3 621	3 610	3 645
C_2Cl_4	3 618	3 616	3 612	3 613	3 617-3 618	–	–
$CHCl_3$	3 607	3 607	3 601	3 599	3 603-3 604	3 591	–
CS_2	3 606	3 605	3 598	–	3 603	3 591	–
CH_2Cl_2	3 597	3 594	–	–	3 592	–	–
C_6H_5Cl	3 594	3 595	–	–	3 592	–	–
C_6H_6	3 585	3 580	–	–	3 572	3 553	–
CH_3NO_2	3 563	3 552	–	–	3 555	–	–
$C_6H_{11}Br$	3 553	3 566	–	–	3 555	–	–
$CH_3C\equiv N$	–	–	–	–	3 450-3 460	3 402	–
$(C_4H_9)_2C=O$	–	–	3 420	3 460	–	–	–
Dioxanne	3 420-3 425	3 420	3 410	3 390-3 380	3 410-3 415	3 333	3 505
$\nu_{CCl_4} - \nu_{diox}$	200-210	200	210-220	–	210-220	277	140

R = $(CH_3)_2CH$ (I); $C_6H_5CH_2$ (II); C_6H_5 (III); (morpholino) O N (IV).

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 125. Les longueurs des cuves variaient de quelques centimètres pour les solvants peu absorbants dans la région étudiée, à 0,1 mm pour les solvants absorbants.

modifiée dans des solvants tels que l'acétonitrile ou la dibutylcétone. La formation de complexes 1-1 semble cependant exclue, car elle donnerait lieu à une diminution du nombre d'ondes ν_{as} beaucoup plus faible que celle de ν_{sym} (2).

On observe également une (curieuse) augmentation des nombres d'ondes dans $CHCl_3$ par rapport à CCl_4.

Le tableau III permet la comparaison des abaissements de fréquences $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ à ceux observés pour quelques amines ou amides. On voit que l'acidité des groupements NHR ou NH_2 se situe entre celle des amines (azote voisin de l'état d'hybridation sp^3) et celle des amides (azote voisin de l'état d'hybridation sp^2). Ceci caractérise un certain degré de conjugaison entre les trois atomes —C(N(1)—OH)(N(2)H₂); toutefois cette conjugaison apparaît moins importante que dans les amides; le doublet de l'atome d'azote N_2 serait moins engagé et garderait une mobilité assez grande.

En effet, si les amides ne sont pas très réactifs, par contre les amidoximes sont susceptibles de réagir, par exemple sur les aldéhydes, pour donner des dérivés de la Δ-2-oxadiazoline-1.2.4 (5).

Cette réaction débute très probablement par une attaque nucléophile de l'azote de la fonction amine sur le carbone du carbonyle (6), ce qui indique une plus grande disponibilité du doublet de cet atome d'azote par rapport au doublet correspondant des amides.

TABLEAU II

Solvants	ν_{NH_2} libre dans $R-C(=N-OH)NH_2$ et $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_{sym}$ (cm^{-1}) (I)		(II)		(III)		(IV)		ν_{NH} libre dans $CH_3-C(=N-OH)-N(\Phi)-H$ (V)	ν_{NH} libre dans pyrrole (CH=CH–NH–CH=CH)
CCl_4	3 519 3 414	105	3 515 3 411	104	3 515 3 411	104	3 521 3 405	116	3 405	3 497
C_2Cl_4	3 515 3 407	108	3 512 3 406	106	3 511 3 405	106	3 520 3 403	117	3 401-3 402	3 495
$CHCl_3$	3 524 3 414	110	3 516 3 410	106	3 518 3 410	108	3 516 3 400	116	3 400	3 487
CS_2	3 515 3 408	107	3 506 3 402	104	3 506 3 401	105	–		3 396	3 483
CH_2Cl_2	3 516 3 409	107	3 511 3 405	106	3 513 3 406	107	3 511 3 395	116	3 395	3 477
C_6H_5Cl	3 512 3 405	107	3 510 3 404	106	3 511 3 403	108	–		3 390-3 391	3 474
C_6H_5	3 513 3 407	106	3 509 3 404	105	3 509 3 402	107	3 514 3 398	116	3 395	3 458
CH_3NO_2	3 509 3 404	105	3 503 3 399	104	3 508 3 400	108	3 502 3 390	112	3 391	3 460
$C_6H_{11}Br$	3 508 3 401	107	3 504 3 396	108	–		3 514 3 394	120	3 390	3 452
$CH_3C\equiv N$	3 498 3 393	105	3 491 3 387	104	3 495 3 391	104	3 503 3 393	110	3 385	3 415
$(C_4H_9)_2C=O$	3 497 3 391	106	3 488 3 382	106	3 491 3 385	106	3 513 3 388	125	3 394	3 392
Dioxanne	3 480 3 375	105	3 470 3 365	105	3 470 3 365	105	3 475 3 360	115	3 365-3 370	3 333
$\nu_{CCl_4} - \nu_{diox}$	39 39		45 46		45 46		46 45		– 35-40	– 164

R = $(CH_3)_2CH$ (I); $C_6H_5CH_2$ (II); C_6H_5 (III); (2-méthylpipéridino) N (IV).

D'autre part de nombreux N-diméthylamides montrent en RMP à la température ordinaire une non-équivalence des groupements méthyle. Par exemple la température de coalescence du doublet $N(CH_3)_2$ du N-diméthylacétamide est de 325 K ([7]), signe d'une forte conjugaison du doublet de l'atome d'azote avec les électrons π du carbonyle.

Dans les amidoximes N-disubstituées telles que la N-diméthylbenzamidoxime, la température de coalescence du doublet $N(CH_3)_2$ est inférieure à 180 K ([8]), ce qui

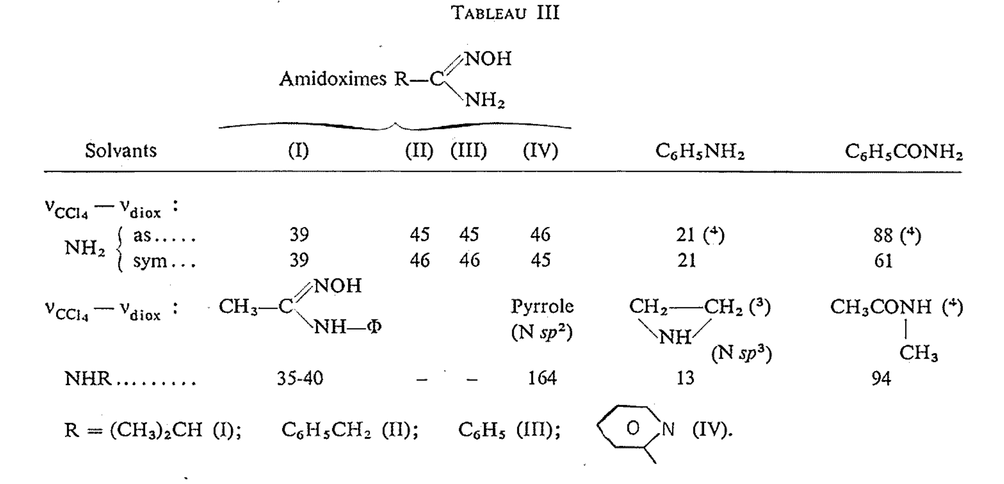


TABLEAU III

Amidoximes $R—C(=NOH)NH_2$

Solvants	(I)	(II)	(III)	(IV)	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5CONH_2$
$\nu_{CCl_4} - \nu_{diox}$:						
NH_2 as.....	39	45	45	46	21 (4)	88 (4)
NH_2 sym...	39	46	46	45	21	61
$\nu_{CCl_4} - \nu_{diox}$:	$CH_3—C(=NOH)—NH—\Phi$			Pyrrole (N sp^2)	$CH_2—CH_2$ (3), NH (N sp^3)	CH_3CONH (4), CH_3
NHR.........	35-40	–	–	164	13	94

R = $(CH_3)_2CH$ (I); $C_6H_5CH_2$ (II); C_6H_5 (III); O N (IV).

tendrait à prouver que le doublet de l'azote correspondant est assez peu conjugué avec les électrons π du groupement C=N.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

(1) Amidoximes III : Mme R. MATHIS, H. GONÇALVES, L. LOPEZ et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 276, série B, 1973, p. 897.
(2) J. LAURANSAN, *Thèse*, Bordeaux, 1967.
(3) R. MARTINO, A. SECCHES, A. LATTES et Mme R. MATHIS, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 154.
(4) F. MATHIS dans *Monographie de Chimie organique*, VII, Masson et Cie, Paris, 1970, p. 638-664.
(5) F. TIEMANN et P. KRUGER, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 1696.
(6) C. MALAVAUD, *Thèse spécialité*, Toulouse, nº 1183, 1971.
(7) H. S. GUTOWSKY et C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 1228.
(8) C. MALAVAUD, Résultats non publiés.

Université Paul Sabatier,
chimie-physique II,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure du coefficient de Soret par interférométrie holographique*. Note (*) de MM. **Victor Sanchez, Christian Durou** et **Jean Mahenc**, transmise par M. Georges Champetier.

Application de l'interférométrie holographique à la détermination du coefficient de Soret dans les solutions binaires liquides. Cette méthode qui permet la mesure de la différence de température appliquée au liquide et de la différence de concentration induite offre aussi l'avantage de visualiser tout phénomène parasite, et en particulier les courants de convection.

En 1970, Becsey et coll. ([1]) signalaient une première utilisation de l'interférométrie holographique pour la mesure des coefficients de Soret. Cette expérimentation ne semble pas avoir été reprise depuis, peut-être à cause de sa mise en œuvre complexe. Il est cependant certain que les techniques interférométriques restent très prometteuses pour la mesure des grandeurs de transfert parce qu'elles peuvent s'employer en milieu électrolytique ou non et qu'elles mettent en évidence tout phénomène convectif parasite. C'est ainsi qu'après avoir élaboré une nouvelle méthode de détermination du coefficient de diffusion par interférométrie holographique ([2]), nous étendons ici cette technique à la mesure du coefficient de Soret.

L'effet Soret pur est caractérisé par une diffusion des constituants sous l'effet d'un gradient thermique en l'absence de tout autre phénomène, et en particulier en l'absence de courants de convection. L'expérience exige donc que soit appliqué un gradient thermique vertical directement opposé au champ de gravitation. Le gradient de concentration induit ayant généralement le même sens que le gradient thermique, le système reste stable. Cette stabilité est en effet assez aléatoire puisque des courants de convection peuvent prendre naissance pour diverses causes : pertes thermiques aux parois, gradient de température non uniforme ou légère inclinaison de la cellule. Ces courants, aussi faibles soient-ils, perturbent l'effet Soret dont la cinétique est très lente et peuvent conduire à des valeurs erronées du coefficient caractéristique. Il convient donc de s'assurer de parfaites conditions opératoires.

Le coefficient de Soret caractérisant le phénomène, s'exprime, pour une solution aqueuse binaire, par la relation

(1) $$S_T = -\frac{d \log c}{dT}$$

et en passant aux accroissements finis

(2) $$S_T = -\frac{1}{C_0}\frac{\Delta C}{\Delta T},$$

où C_0 est la concentration initiale de la solution, ΔC et ΔT les différences respectives de concentration et de température de la solution à l'état stationnaire.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — 1° *La cellule.* — La cellule est un parallélépipède rectangle aplati limité par quatre réglettes de verre ou de « plexiglass » assemblées par collage, fermé en haut et en bas par deux plateaux rectangulaires en laiton ou en acier inoxydable. L'horizontalité, contrôlée par deux niveaux à bulle, est réalisée à l'aide de trois vis calantes.

2° *L'interféromètre.* — L'interféromètre holographique par transmission que nous utilisons a été décrit dans une Note précédente ([3]).

3° *Expérience préliminaire.* — Chaque plateau, muni d'un réservoir à chicanes, est porté à une température uniforme par circulation d'eau thermorégulée. La différence

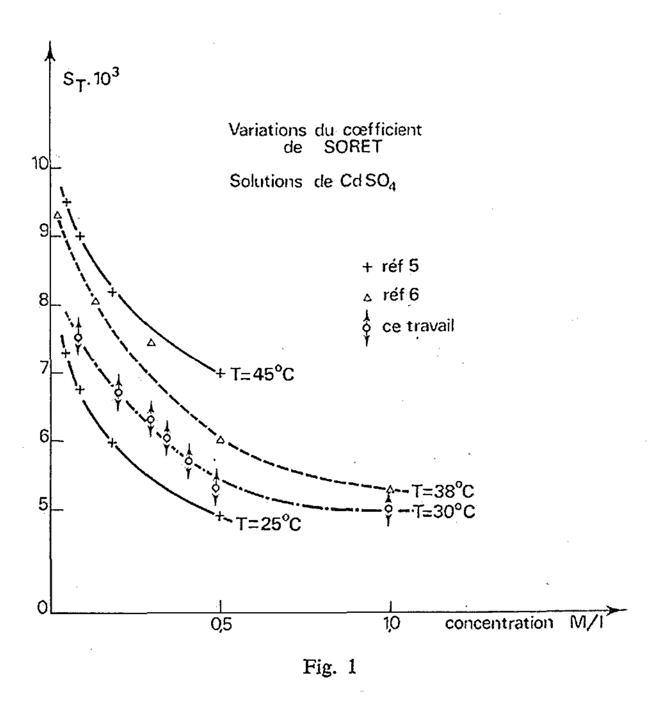


Fig. 1

de température entre les plateaux est mesurée à l'aide d'un thermocouple différentiel, puis enregistrée. Une étude préliminaire de la mise en température de la cellule est entreprise pour estimer le temps nécessaire à l'établissement d'un gradient thermique uniforme. Pour cela on enregistre un hologramme de la cellule contenant de l'eau à la température T_2 du plateau supérieur.

Après traitement photographique et remise en place de l'hologramme, on crée un réseau de franges verticales ([4]) et on porte brusquement le plateau inférieur à la température T_1. On suit alors par photographies successives la déformation des franges, proportionnelle à la variation de l'indice de réfraction, et on enregistre simultanément la température des plateaux. Pour un écart de 10°C, la température de chaque plateau devient constante en 1 ou 2 mn, tandis que 7 à 9 mn sont nécessaires pour que les franges atteignent un profil stable (gradient thermique constant). Cette même étude préliminaire permet encore le contrôle de la différence de température effectivement appliquée au liquide. A l'état station-

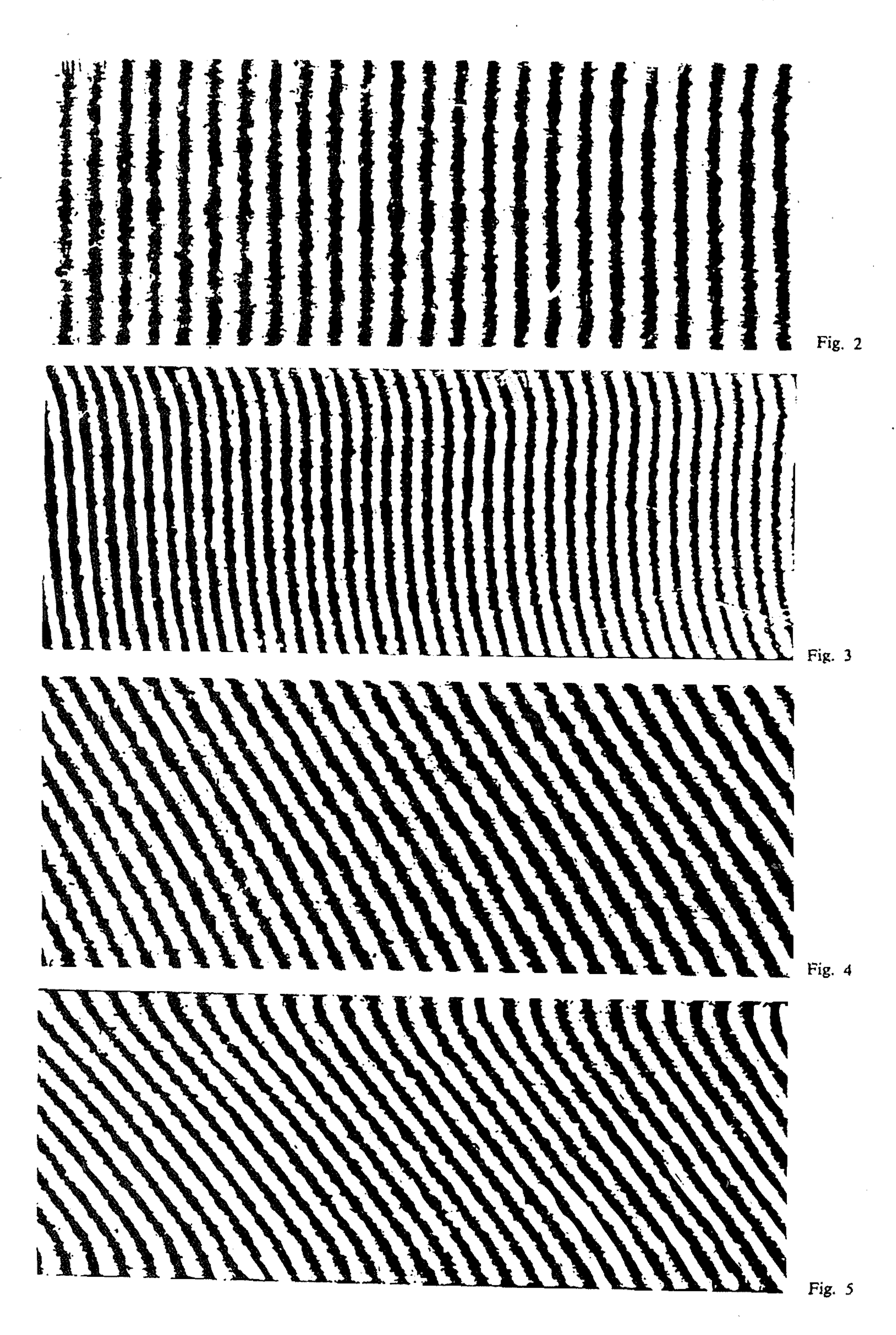


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

naire thermique, le nombre de franges k coupées par une verticale est

$$k = \frac{\Delta n \,.\, l}{\lambda} + \frac{\Delta n' \,.\, l'}{\lambda} = k' + k'', \tag{3}$$

Δn étant la différence d'indice de réfraction du liquide d'épaisseur l,
$\Delta n'$ la différence d'indice de réfraction des parois de la cellule d'épaisseur l', ces différences étant prises entre le haut et le bas de la cellule; λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée.

L'expérimentation avec la cellule vide puis avec la cellule remplie d'eau permet d'obtenir k'' et k et d'en déduire le nombre de franges k' imputables à la seule variation de température de l'eau. La connaissance de Δn conduit alors à l'écart de température vrai ΔT qui se confond pratiquement avec la différence appliquée $T_2 - T_1$.

4° *Mesure de la concentration.* — La cellule étant remplie d'une solution homogène à la température T_2, on porte la paroi inférieure à la température T_1. Au bout de 7 mn, temps nécessaire à l'obtention du gradient thermique uniforme, on enregistre un hologramme qui prend ainsi en compte la variation de l'indice de réfraction de la solution avec la température. Cet hologramme est ensuite développé et remis en place. La solution est alors rendue homogène à la température T_2 et on recommence l'expérience en créant de nouveau le même gradient thermique. Au bout des 7 mn nécessaires, instant pris comme origine des temps, on produit un réseau de franges verticales correspondant, en cet instant, à un gradient de concentration nul. En cours d'expérience, la déformation des franges, proportionnelle à la variation d'indice de réfraction, est induite par le seul gradient de concentration. Si on connaît la variation $n' = dn/dc$ de cet indice avec la composition, la relation suivante donne la différence de concentration de la solution entre le haut et le bas de la cellule :

$$\Delta C = \frac{\lambda k'}{l} \frac{1}{n'}, \tag{4}$$

k' étant le nombre de franges coupées par une verticale.

Connaissant ΔT et Δc il est alors possible de déterminer le coefficient de Soret à l'aide de la relation (2).

Résultats. — Afin de vérifier la validité de la méthode nous avons déterminé les coefficients de Soret de solutions de sulfate de cadmium pour diverses concentrations. Deux cellules ont été utilisées, l'une en « plexiglass » de 0,82 cm de chemin optique et de 0,83 cm d'épaisseur, l'autre, en verre, de même épaisseur et de 2,95 cm de chemin optique. La différence de température appliquée au liquide est de 8,5°C et la température moyenne de 30°C. Les résultats sont comparés à ceux provenant d'autres auteurs sur la figure 1. La précision, limitée en grande partie par la mesure de la température, est de 2 à 5 %. Sur les figures 2, 3 et 4 on donne plusieurs photographies concernant la mise en régime d'une solution de sulfate de cadmium 0,34 M relatives au temps $t = 0$, $t = 20$ mn et $t = 1\,600$ mn.

Il arrive parfois que l'on n'obtienne pas à l'état stationnaire des franges rectilignes mais des franges présentant une courbure à chaque extrémité (*fig.* 5). Une étude expérimentale sur l'influence de l'inclinaison de la cellule montre que cette courbure est accentuée lorsque l'inclinaison augmente ce qui indique que la solution est perturbée par des courants de convection. Ces derniers peuvent prendre naissance pour une inclinaison très faible, inférieure à 1 minute d'arc. Ceci explique la dispersion des valeurs publiées qui est parfois supérieure à 50 %. Notons cependant que si ces courants sont faibles, les franges restent rectilignes dans leur partie centrale et qu'elles peuvent conduire à de bonnes déterminations de S_T si on connaît la distribution de température dans cette partie de la cellule.

En conclusion, la méthode utilisée présente l'avantage de visualiser l'établissement du gradient de concentration dans toute la cellule, provoqué par l'effet Soret, une fois établi le régime stationnaire thermique. Elle permet d'écarter en connaissance de cause les résultats erronés obtenus en présence de courants de convection. Enfin, l'exploitation des courbes de mise en régime de la cellule doit permettre de déterminer simultanément les coefficients de Soret et les coefficients de diffusion mutuels.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) J. G. Becsey, G. E. Maddux, N. R. Jackson et J. A. Bierlein, *J. Phys. Chem.*, 74 (6), 1970, p. 1401.
(2) C. Durou, J. C. Giraudou et J. Mahenc, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 761.
(3) C. Durou et J. Mahenc, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2035.
(4) C. Durou, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, 1973 (à paraître).
(5) L. G. Longsworth, *The structure of electrolytic Solutions*, W. S. Hamer, Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1959, p. 183.
(6) J. Demichowicz-Pigoniowa, *Trans. Faraday. Soc.*, 59, 1963, p. 2268.

Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie,
associé au C. N. R. S.
et Laboratoire d'Optoélectronique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse* (04).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation des volumes molaires partiels des ions pour l'étude des interactions ions-solvants organiques.* Note (*) de MM. **Raoul Zana** et **Fumic Kawaizumi**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les contributions géométrique et électrostrictive aux volumes molaires partiels des ions dans le méthanol, l'éthanol et le diméthylformamide ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent l'importance : 1° de l'organisation des molécules de solvant autour des ions en ce qui concerne la contribution géométrique et 2° des propriétés diélectriques de la couche d'atomes en contact avec l'ion en ce qui concerne la contribution électrostrictive.

1. Rappel. — L'équation semi-empirique (1) où r_i est le rayon de l'ion i et A et B deux constantes a été souvent utilisée [1] pour représenter les volumes molaires partiels des

(1) $$\overline{V}_i^0 = A\, r_i^3 - \frac{B}{r_i}$$

ions ($\overline{V}_i^0$) à dilution infinie. La contribution géométrique $A r_i^3$ est due au volume intrinsèque de l'ion et à la perturbation apportée par l'ion à l'empilement des molécules de solvant. La contribution électrostrictive $-B/r_i$, résulte des interactions entre l'ion et le dipôle que constitue la molécule de solvant. Si l'on assimile le solvant à un diélectrique continu on peut montrer que [2] :

(2) $$B_{\mathrm{cm^3.A/mole}} = 10^{11}\,\frac{69{,}1}{D}\,\frac{d\ln D}{dP},$$

où D est la constante diélectrique et P la pression en dynes par centimètre carré. L'équation (1) prévoit une variation linéaire de $\overline{V}_i^0 . r_i$ en fonction de r_i^4 en accord avec ce qui a été observé pour les ions en solution aqueuse [3]. D'autre part, les valeurs de A et B obtenues à partir de la droite $\overline{V}_i^0 . r_i = f(r_i^4)$ permettent de séparer les contributions électrostrictive et géométrique au volume molaire partiel d'un ion.

2. Variation de $\overline{V}_i^0 . r_i$ en fonction de r_i^4 pour les ions en solvant organique. — Dans les colonnes (*b*) du tableau II de la Note précédente [4] sont donnés les $\overline{V}_i^0$ des ions alcalins et halogènes dans le méthanol, l'éthanol et le diméthylformamide (DMF). Utilisant les rayons ioniques de Pauling nous avons porté la quantité $\overline{V}_i^0 . r_i$ en fonction de r_i^4. Pour le méthanol et l'éthanol les points représentatifs des ions halogènes et alcalins se placent sur une même droite, à la précision des mesures près. Un résultat analogue avait été précédemment obtenu pour l'eau [3]. Par contre les points représentatifs des ions dans le DMF définissent deux droites distinctes, l'une pour les anions, l'autre pour les cations. Ces résultats confirment certaines conclusions de la Note précédente [4] à savoir la validité de la méthode empirique de Mukerjee [5] pour la détermination des $\overline{V}_i^0$ des ions dans le méthanol et l'éthanol et son inapplicabilité aux ions dans le DMF.

Les valeurs de A (en $cm^3/Å^3$.mole) et B (en cm^3.Å/mole) obtenues à partir de ces tracés sont données dans le tableau où figurent également les valeurs relatives aux ions dans l'eau ainsi que celles des ions tétraalcoylammonium (TAA) symétriques dans le méthanol et le DMF [les $\overline{V}_i^0$ des ions TAA ont été calculés à partir des résultats d'autres auteurs [6]; les rayons des ions TAA sont ceux donnés par Robinson et Stokes [7a]].

3. Discussion des valeurs de A. — Le tableau montre que la valeur de A pour les ions dans l'eau est plus élevée que celles correspondant aux solvants organiques. Rappelons que pour l'eau la valeur de A est très proche de celle qui peut être obtenue à partir de la mesure du volume libre dans un empilement statistique compact de sphères ([7b]). Or si la molécule d'eau est effectivement proche d'une sphère, les molécules de méthanol, éthanol et DMF sont mieux représentées par des cylindres ou des ellipsoïdes allongés. Il n'y a donc *a priori* aucune raison pour que la valeur de A relative à un empilement de sphères soit la même que celle d'un empilement de cylindres (ou d'ellipsoïdes) et de sphères.

D'autre part, nous voyons que pour le DMF A dépend du signe de la charge de l'ion. Ceci est vraisemblablement dû au fait que si l'atome d'oxygène qui constitue le pôle négatif du dipôle de la molécule de DMF est très accessible aux ions, comme pour l'eau et les deux alcools, l'atome d'azote où est localisé le pôle positif du dipôle est stériquement très encombré et, par conséquent, peu accessible aux ions. On peut donc s'attendre à des différences notables d'organisation des molécules de DMF selon qu'elles se trouvent dans le voisinage immédiat d'un anion ou d'un cation. Au contraire, pour l'eau et les deux alcools, les pôles du dipôle sont facilement accessibles aux ions et ces molécules s'organiseront de façon analogue au voisinage des anions et cations, ce qui devrait conduire à des valeurs de A dépendant peu du signe de la charge ionique.

Pour les quatre solvants du tableau, le contact cation-solvant s'effectue au niveau de l'atome d'oxygène. Dans ce cas, les valeurs de A diminuent lorsque les dimensions des molécules de solvant augmentent, entraînant un accroissement du volume moyen des cavités dans l'empilement de ces molécules. La perturbation apportée par un ion donné à cet empilement devrait donc diminuer lorsque le volume des molécules de solvant augmente, en accord avec les résultats du tableau.

Tableau

	Méthanol		Éthanol	
	A	B	A	B
Ions halogènes } » alcalins }	$3,5 \pm 0,2$	$17,5 \pm 2$	$3,3 \pm 0,2$	12 ± 3
» TAA	$2,4 \pm 0,2$	90 ± 20	–	–
Valeurs calculées	–	24	–	32,6

	Diméthylformamide		Eau	
	A	B	A	B
Ions halogènes	$3,8 \pm 0,5$	2 ± 5	$4,7_5 \pm 0,3$ (halogènes et alcalins)	10 ± 2
» alcalins	$2,5 \pm 0,3$	2 ± 3		
» TAA	$2,4 \pm 0,2$	100 ± 20	$2,4 \pm 0,2$	15 ± 5
Valeurs calculées	–	11,7	–	4,2

Enfin, le tableau montre que les valeurs de A pour les ions TAA dans l'eau, le méthanol et le DMF sont égales et très proches de celle qui peut être calculée pour une sphère rigide immergée dans un solvant continu (2,52 $cm^3/Å^3$ mole). Ce résultat peut être attribué au fait que les rayons des ions TAA sont très supérieurs aux rayons de Van der Waals des molécules d'eau, méthanol et DMF.

4. DISCUSSION DES VALEURS DE B. — Les valeurs de B calculées à l'aide de la relation (2) sont données dans le tableau. Elles diffèrent considérablement de celles obtenues dans ce travail. En particulier pour les cations, les valeurs expérimentales (B_{exp}) dépendent peu de la nature du solvant, tandis que les valeurs calculées sont dans un rapport 8. D'autre part, dans le DMF, anions et cations sont caractérisés par des B_{exp} très différents. Enfin, les ions TAA ont dans l'eau un comportement très différent de celui dans le méthanol et le DMF.

L'interprétation qualitative de ces résultats est immédiate si l'on applique la relation (2) en utilisant les valeurs de D et de $d \ln D/dP$ relatives à la couche d'atomes de 3 à 4 Å d'épaisseur en contact avec l'ion plutôt que celles pour le solvant pur.

En effet, dans les quatre solvants, la couche de solvatation des cations est essentiellement constituée d'atomes d'oxygène, ce qui se traduit par des valeurs de B_{exp} peu différentes comme nous l'avons observé.

D'autre part, dans l'eau et les deux alcools, l'environnement des anions est constitué de groupes OH (le contact anion-solvant se faisant au niveau de l'atome d'hydrogène) d'où des valeurs de B_{exp} peu différentes dans les trois solvants et également peu différentes de celles des cations. Dans le DMF, la valeur de B_{exp} pour les anions est faible en raison de l'encombrement stérique de l'atome d'azote (*voir* plus haut) qui se traduit par une réduction notable de l'interaction anion-solvant. La situation est ici comparable à celle des ions $R_xH_{4-x}N^+$ (avec $0 \leqq x \leqq 4$) dans l'eau : l'électrostriction due à ces ions diminue rapidement lorsque l'encombrement stérique de l'atome d'azote augmente ([8]).

Enfin dans l'eau, les ions TAA sont forcément environnés de groupes OH, tout comme les ions alcalins et halogènes, tandis que dans le méthanol et le DMF, ils ont plutôt tendance à s'entourer de groupes méthyle. Or la constante diélectrique d'un milieu comprenant beaucoup de OH est plus forte que celle d'un milieu essentiellement constitué de CH_3, tandis que l'inverse s'applique à la quantité $d \ln D/dP$. On peut donc s'attendre à des valeurs de B bien plus élevées en solvant organique que dans l'eau, en accord avec les résultats du tableau.

Nous nous sommes attachés dans cette Note à une interprétation qualitative des contributions géométrique et électrostrictive aux volumes molaires partiels des ions dans le méthanol, l'éthanol et le DMF. Nous examinerons dans une prochaine communication les renseignements quantitatifs que les résultats de ([4]) sont susceptibles de fournir concernant les interactions ions-solvants organiques.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) (*a*) L. G. HEPLER, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1426; (*b*) S. BENSON et C. COPELAND, *Ibid.*, 67, 1963 p. 1194.

([2]) P. DRUDE et W. NERNST, *Z. Phys. Chem.*, 15, 1894, p. 79; F. J. MILLERO, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 280.

([3]) R. ZANA et E. B. YEAGER, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 521 et 4241.

([4]) F. KAWAIZUMI et R. ZANA, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 609.

([5]) P. MUKERJEE, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 740 et 744.

([6]) J. PADOVA et A. ABRAHAMER, *Ibid.*, 71, 1967, p. 2112; R. GOPAL et coll. cités par F. MILLERO, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 147.

([7]) (*a*) R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, *Electrolyte solutions*, Butterworths, Londres, 1959, 2e édition, p. 125; (*b*) *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 301.

([8]) L. LALIBERTE et B. CONWAY, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 4116.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromo écules,
6, rue Boussingault,
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Théorie cinétique de la détonation des explosifs condensés.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard, Pierre Autard, Gildas Thomas, Pierre Le Gall** et **Jean Teyssendier de la Serve**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a montré que l'application de la théorie des vitesses absolues de réaction à la détonation des explosifs condensés, symbolisée par l'acte élémentaire : $S \rightarrow S^* \rightarrow$ Gaz, permettait d'exprimer la vitesse linéaire de détonation idéale d'un explosif condensé à la densité cristalline par l'expression $V_l = (k\,T/h)\,d$ où k est la constante de Boltzman, h la constante de Planck, d le diamètre moyen de la molécule d'explosif et T la température initiale de l'explosif.

La pression étant supposée être la cause de l'activation des molécules d'explosif dans la surface, les conditions thermodynamiques dans la couche superficielle sont : T_0 la température initiale de l'explosif et P_a la pression d'activation égale ou supérieure à la pression de Chapman-Jouguet (de l'ordre de 1 à 3.10^5 bars). La densité d'une couche de complexe ρ_i est donc supérieure à celle d'une couche d'explosif initial ρ_s ($\rho_s < \rho_i < 2\,\rho_s$).

La vitesse de détonation idéale d'un explosif à sa densité cristalline doit donc s'écrire :

$$(1) \qquad D_{\infty}^{\rho_s} = \frac{\rho_i}{\rho_s}\,\frac{k\,T_0}{h}\,d.$$

Soit d s'exprimant à partir de la densité du cristal ρ_s :

$$(2) \qquad D_{\infty}^{\rho_s} = \frac{\rho_i}{\rho_s}\,\frac{k\,T_0}{h}\left(\frac{6\mathcal{M}}{\pi\mathcal{N}\rho_s}\right)^{1/3}.$$

ρ_i est une fonction de la pression P_A et de la température initiale de l'explosif. L'équation d'état du complexe fera l'objet d'une Note ultérieure. Nous admettrons seulement pour l'instant que $\rho_i \propto T_0^{-1}$, comme dans les gaz parfaits, ce qui conduit à une indépendance de $D_{\infty}^{\rho_s}$ vis-à-vis de T_0, ce que l'expérience vérifie [2].

La valeur de ρ_i pour un certain nombre d'explosifs a été calculée par l'équation (2) à partir des mesures de $D_{\infty}^{\rho_s}$ et de ρ_s. Les résultats figurent au tableau.

On constate que la densité des complexes des dérivés nitrés aromatiques ($2{,}01 < \rho_i < 3{,}07$) peut être rapprochée de la densité du graphite ($\rho_s = 2{,}22$); celle des complexes des nitramines ($3{,}32 < \rho_i < 3{,}84$), du diamant ($\rho_s = 3{,}51$); celle des complexes des explosifs primaires, contenant des atomes de métaux lourds est souvent très élevée.

Ces observations suggèrent que le complexe activé aurait une structure comparable dans certains cas à une structure métallique, ce qui est conforme aux opinions actuelles sur l'évolution des structures sous très haute pression [8]. La densité du complexe de la nitroguanidine $\rho_i = 3{,}84$ est d'ailleurs nettement supérieure à la densité du diamant ($\rho_s = 3{,}51$) et pourrait être rapprochée de celle de la variété métallique du carbone, obtenue sous 600 000 bars [9].

TABLEAU

	$D_{\infty}^{\rho_s}$ (m/s)	ρ_s (g/cm³)	ρ_i/ρ_s	ρ_i (g/cm³)
Dérivés nitrés aromatiques :				
DNT : Dinitrotoluène (3)	6 350	1,51	1,4	2,105
TNT : Trinitrotoluène (4)	6 950	1,64	1,44	2,36
TETRYL : N-méthyl-N-2.4.6 tétranitro-aniline (5)	7 560	1,70	1,495	2,54
TNB : Trinitrobenzène (4)	7 270	1,64	1,56	2,56
DATB : Diaminotrinitrobenzène (5)	7 520	1,79	1,585	2,835
TNTAZB : 1.3.5-triazido-2.4.6-trinitro-benzène (5)	8 580	1,74	1,6	2,78
TATB : Triaminotrinitrobenzène (5)	7 900	1,90	1,615	3,07
MÉLINITE : Acide picrique	7 700	1,8	1,65	2,97
Dérivés nitrés aliphatiques :				
TNM : Tétranitrométhane (5)	6 360	1,65	1,41	2,325
Dinitroéthane (6)	7 300	1,36	1,72	2,34
Nitrométhane (5)	6 290	1,13	1,815	2,05
Nitramines :				
HMX : Octogène (4)	9 100	1,90	1,835	3,48
RDX : Hexogène (4)	8 750	1,80	1,915	3,45
EDNA : Éthylènedinitroamine (4)	8 237	1,66	1,995	3,32
NQ : Nitroguanidine (5)	8 200	1,70	2,26	3,84
Esters nitriques :				
IPN : Isopropylnitrate (5)	5 400	1,04	1,24	1,28
Dinitrate du butane-diol (6)	6 600	1,31	1,395	1,83
Dinitroxyéthylnitroamine (6)	7 400	1,48	1,53	2,26
Dinitrate-1.4-butyne-diol (6)	7 100	1,42	1,535	2,18
Nitroglycérine (5)	7 580	1,60	1,58	2,53
PETN : Pentaérythritoltetranitrate	8 600	1,77	1,66	2,94
Explosifs primaires :				
Styphnate de plomb (5)	5 200	3,10	1,06	3,29
Trinitroresorcinate de plomb (7)	5 320	3,02	1,075	3,25
Fulminate de mercure (5)	5 400	4,42	1,465	6,48
Azoture de plomb (5)	5 600	4,71	1,54	7,26

Enfin, dans chaque famille chimique d'explosif, des corrélations linéaires entre ρ_i et ρ_s ont été trouvées. Par exemple, pour les esters nitriques :

$$\rho_i = 2{,}32\,\rho_s - 1{,}16 \quad (\text{g.cm}^{-3}).$$

La recherche de nouvelles corrélations dans d'autres familles se poursuit qui devraient permettre le calcul théorique de la vitesse de détonation idéale d'explosifs condensés (liquides ou solides) avec une précision analogue à celle donnée par la théorie de Chapman-Jouguet.

(*) Séance du 9 juillet 1973.

(1) M. L. BERNARD, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 613.
(2) Y. ROCARD, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1967, p. 220.

(3) D. Price, J. O. Erkman, A. R. Clairmont et D. J. Edwards, *Combustion and Flame*, 14, n° 1, 1970, p. 145-148.

(4) M. J. Kamlet et H. Hurwitz, *J. Chem. Phys.*, 48, n° 1, 1968, p. 3685-3692.

(5) C. H. Johansson et P. A. Persson, *Detonics of high explosives*, Academic Press, 8-9, 1970.

(6) G. S. Sosnova et I. M. Voskovoinikov, *Données relatives sur les propriétés physicochimiques de quelques explosifs liquides*, Traduction CEDOCAR, T/R, p. 1052-1263.

(7) J. Calzia, *Les substances explosives et leurs nuisances*, Dunod, Paris, 1969, p. 72-73.

(8) Zel'dovich et Landau, *J. E. T. P.*, 14, 1944, p. 32; A. A. Brish, M. S. Tarasov et V. A. Tsukerman, *Soviet Physics, J. E. T. P.*, 11, 1960, p. 1.

(9) Alder et Christian, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 550.

Groupe de Recherche
de Chimie physique de la Combustion,
E. R. A. n° 160 au C. N. R. S.,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

PHYSICOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des échangeurs d'ions bidimensionnels. Échange d'ions* $PoCl_6^{2-}/Cl^-$, *potentiel de surface et pression superficielle.* Note (*) de

M. **Michel Plaisance** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, transmise par M. Georges Champetier.

Les propriétés superficielles d'un film de polymère chargé, considéré comme un échangeur d'ions, ont été étudiées. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec des films de composés monomères.

Des études antérieures [(1), (2)] du phénomène d'échange d'ions qui s'établit entre un film monomoléculaire adsorbé à l'interface air-eau et la solution sous-jacente ont montré que le facteur de séparation α (3) de l'ion échangé dépend de la densité superficielle des sites chargés. Dans le cas où le film est constitué de molécules monomères, les sites échangeurs sont indépendants les uns des autres; ils sont répartis uniformément et l'aire occupée par l'un d'eux dépend de leur densité superficielle, de même que la distance entre les sites. Les variations du coefficient de partage K (3) peuvent être alors reliées à celles du potentiel de surface, fonction de la densité de charge superficielle. Par contre, si ce film est constitué de macromolécules, on peut faire varier la quantité de polymère étalé, donc le nombre de sites, mais la distance entre ces derniers reste constante. Il est nécessaire de faire la distinction entre la densité superficielle moyenne des sites $\bar{\delta}_+$ et la valeur correspondante locale dans une macromolécule.

Un système analogue à celui utilisé lors des études précédentes a été choisi. Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 N, contenant des ions complexes $PoCl_6^{2-}$ de concentration C_{Po} égale à $3{,}66.10^{-11}$ M sert de support à un film étalé d'un polyélectrolyte : la poly-(méthyl-2 vinyl-5 pyridine) quaternisée à 100 % par du bromure de butyle. Ce produit a été fourni par M. Le Professeur Loucheux de l'Université de Lille. Il a été mis en solution dans le solvant d'étalement choisi, qui est un mélange 1/1 de chloroforme et de méthanol. Un volume connu de cette solution est déposé sur la surface du support aqueux dont l'aire est voisine de 10 cm². Un temps de quelques minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre de partage des ions Cl^- et $PoCl_6^{2-}$ entre le film et la solution aqueuse. On peut alors mesurer la radioactivité provenant de la surface selon une technique décrite précédemment, basée sur l'utilisation du rayonnement α du ^{210}Po. On en déduit le nombre δ_{Po} d'ions $PoCl_6^{2-}$ fixé sur le film de polymère. Les résultats des mesures effectuées à 25°C sont portés sur la figure 1 et on constate que δ_{Po} et $K = \delta_{Po}/C_{Po}$ varient linéairement avec $\bar{\delta}_+$, sauf pour les valeurs élevées de ce paramètre. Le facteur de séparation $\alpha = \delta_{Po}/C_{Po}\ C_{Cl}/\delta_{Cl}$ est constant. Lorsque $\bar{\delta}_+$ dépasse une valeur seuil, le coefficient de partage K devient constant.

La mesure du potentiel de surface ΔV des films est conduite dans des conditions analogues, notamment, la surface d'étalement est la même, mais le support aqueux ne contient pas d'ions $PoCl_6^{2-}$, la concentration de celui-ci étant si faible qu'elle n'influe pas sur ΔV. La technique de mesure est celle mise au point dans un précédent travail (4) utilisant deux électrodes de surface radioactives. Les résultats montrent que ΔV varie linéairement avec la densité superficielle moyenne des sites chargés jusqu'à une valeur maximale

de $\bar{\delta}_+$ identique à celle observée dans l'expérience précédente, au delà de laquelle ΔV atteint une valeur constante égale à 325 mV.

Enfin, pour compléter ces résultats, une mesure de la pression superficielle du film a été effectuée par trois méthodes différentes qui ont donné des résultats comparables, les deux premières par étalements successifs de volumes connus de la solution de polymère

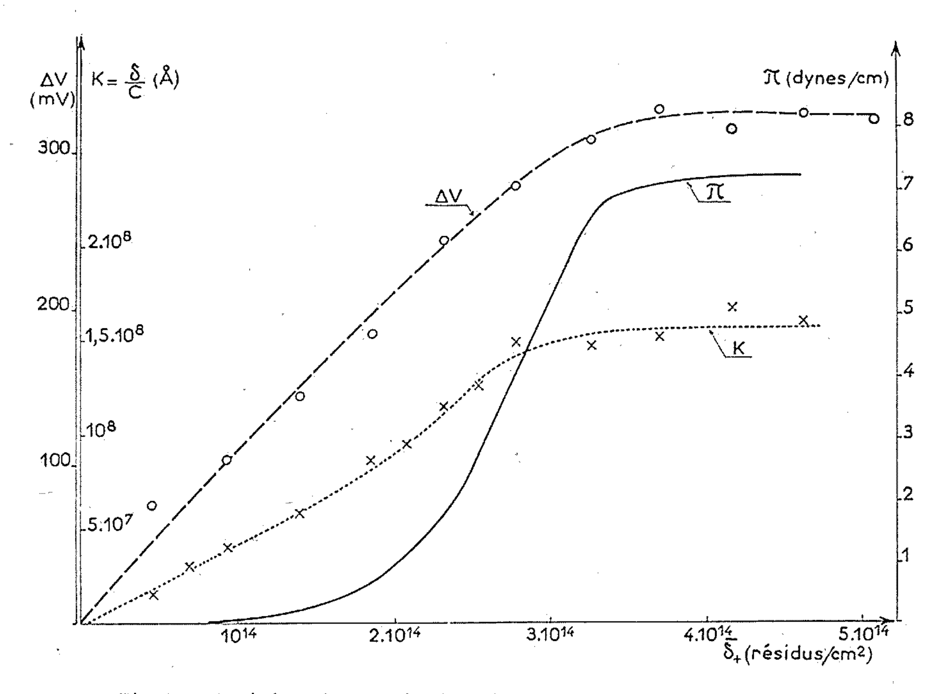


Fig. 1. — Variations du potentiel de surface ΔV, de la pression superficielle π et du coefficient de partage K en fonction de la densité superficielle δ_+ du film étalé.

sur des surfaces respectivement de 10 et 25 cm^2, la seconde, par compression d'un film à surface variable (*fig.* 2).

On peut constater que pour un film dont la pression superficielle reste faible, le facteur de séparation de l'échange d'ions $PoCl_6^{2-}/Cl^-$ reste constant, pour des aires moléculaires par résidu comprises entre 200 et 50 Å^2/mol. Pour des aires moléculaires plus faibles, on observe une augmentation de la pression superficielle en même temps qu'une légère augmentation du coefficient de sélectivité. En deça de 30 Å^2/résidu le potentiel de surface et la pression superficielle restent constants, de même que le taux d'adsorption des ions $PoCl_6^{2-}$.

L'ensemble de ces résultats montre que le partage des ions adsorbés sur un film est bien une fonction de la distance entre les sites si ceux-ci sont fixés sur une macromolécule. Les techniques utilisées donnent des valeurs moyennes des paramètres mesurés, alors que localement, à l'échelle d'une macromolécule les potentiels de surface et le coefficient de partage restent constants. Il est intéressant de remarquer que lorsque la densité superficielle des résidus augmente, les macromolécules se rapprochent de telles façons que des

interactions intermoléculaires soient responsables de la légère augmentation du facteur de séparation.

Enfin, il faut noter que la notion de densité superficielle locale des sites chargés qui a été définie à l'échelle d'une macromolécule, peut être étendue à l'échelle d'agrégats formés de plusieurs macromolécules. Si la taille de ces agrégats est suffisamment impor-

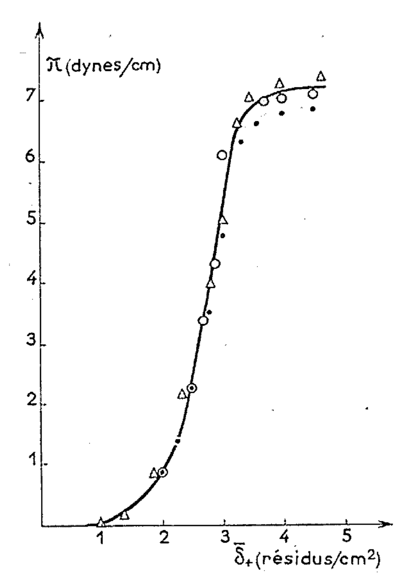


Fig. 2. — Variations de la pression superficielle π du film étalé en fonction de sa densité superficielle, mesurée par différentes méthodes.
Étalement à aire constante : 10 cm² (Δ) et 25 cm² (●) et compression à aire variable de 200 à 20 cm² (O).

tante, de l'ordre de grandeur de la dimension de l'électrode de surface, utilisée pour la mesure de ΔV, on peut observer l'hétérogénéité du film en déplaçant celle-ci au-dessus de l'interface air/eau.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(¹) M. Plaisance et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Colloïd Interface Sci.*, 38, 1972, p. 489.
(²) M. de Heaulme, Y. Hendrikx, A. Luzzati et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys., Physicochim. Biol.*, 64, 1967, p. 1363.
(³) F. Helfferich, *Ion exchange*, Mc Graw Hill, New York, 1962, p. 153.
(⁴) M. Plaisance et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1269.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces et des Membranes,
45, rue des Saints-Pères,
75006 Paris.

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement des deux premières formes réduites de l'anion dodécatungstosilicique, sur électrodes d'or, en milieu électrolyte support de pH variables.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, MM. **René Rudelle**, **Jean-Lou Sculfort** et **Pierre Vennereau**, transmise par M. Georges Champetier.

Le calcul simultané des éléments du modèle électrique associé à une électrode a permis d'évaluer les paramètres cinétiques concernant la deuxième étape de réduction de l'acide dodécatungstosilicique. La nature du milieu support influence fortement la variation de la résistance de transfert de charges apparente R_T, avec le pH, sans apporter de modification à l'impédance de diffusion. Le travail apporte une confirmation de l'existence de réactions chimiques homogènes associées au transfert de charges.

Ce travail a pour but d'étudier l'influence de la nature et du pH du milieu support sur le comportement de la deuxième étape d'oxydoréduction de l'acide dodécatungstosilicique. Cette réaction a lieu dans un domaine de potentiel suffisamment cathodique pour que l'électrode ait une charge négative prononcée. La suite d'expériences décrite

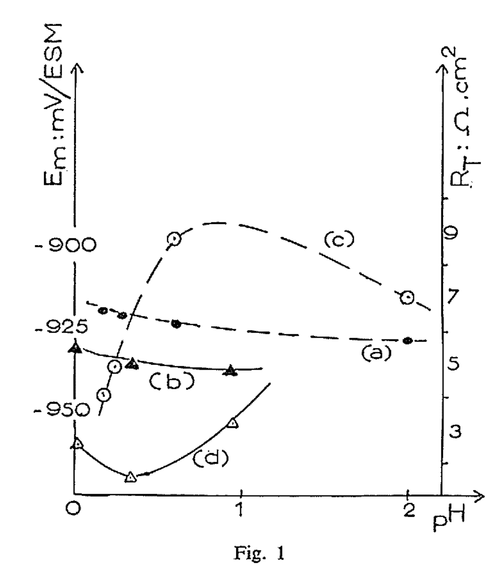


Fig. 1

Variations du potentiel de demi-réduction, E_m, avec le pH :
Courbe *a* : en milieu sulfate;
Courbe *b* : en milieu perchlorate.

Variations des résistances de transfert apparentes, R_T, avec le pH (pour le potentiel E_m) :
Courbe *c* : en milieu sulfate;
Courbe *d* : en milieu perchlorate.

précédemment ([1]) nous a permis de mesurer la variation du potentiel de demi-réduction E_m et de calculer la résistance de transfert apparente R_T ainsi que tous les paramètres cinétiques du modèle électrique associé.

Deux milieux supports ont été utilisés; ils ont servi à l'étude de la première étape d'oxydoréduction ([1]).

Le potentiel de demi-réduction de ce deuxième système décroit légèrement, d'une dizaine de millivolts environ, quand le pH du milieu support augmente, comme le montre la figure 1, courbes *a* et *b*.

Ces potentiels ont été mesurés par rapport à une électrode de référence à sulfate mercureux, sulfate de potassium saturé, notée E. S. M., et les potentiels de jonctions liquides ont été corrigés.

Les observations sont en accord avec les résultats de Varga [2], en milieu sulfate, et d'Hervé [3] en milieu perchlorate en ce qui concerne le potentiel de demi-vague polarographique $E_{1/2}$. Hervé l'atttribue au fait que la sixième acidité intervenant dans l'anion réduit $[Si(W_3O_{10})_4]^{-6}$ est plus faible mais ceci peut également être dû à l'existence d'une

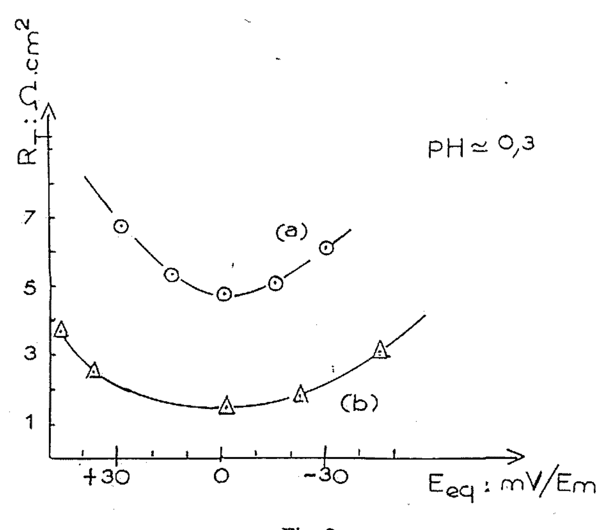


Fig. 2

Variations des résistances de transfert apparentes, R_T, avec le potentiel d'équilibre, E_{eq} (pour un même pH) :
Courbe *a* : en milieu sulfate;
Courbe *b* : en milieu perchlorate.

ou plusieurs réactions chimiques homogènes équilibrées, de constantes de l'ordre de 0,5, issues de l'association des espèces réduites et des ions de l'électrolyte support.

La résistance de transfert apparente a également été calculée (*fig.* 1, courbes *c* et *d*; *fig.* 2, courbes *a* et *b*). La variation de cette résistance R_T avec le potentiel d'équilibre de l'électrode (*fig.* 2) a permis de calculer des coefficients de transfert anodiques $\alpha \simeq 0,5$ quels que soient la nature et le pH du milieu.

Par contre, R_T dépend fortement du pH et la nature du support semble avoir un effet prépondérant (la comparaison des courbes *c* et *d* de la figure 1 est faite au voisinage du potentiel de demi-réduction).

Il faut alors tenir compte de la nature particulière des mélanges d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, de molarité totale constante [[4], [5]], qui introduisent une variation considérable de la force ionique avec le pH, ce qui peut perturber les valeurs mesurées de la résistance de transfert apparente. Ce transfert de charges est d'ailleurs plus rapide en milieu perchlorate si l'on en croit la figure 2.

Mais comme il a été observé pour la première étape de réduction [1], le modèle réactionnel peut faire intervenir des associations entre les espèces électroactives et les protons du support, sans influer aucunement sur l'impédance de diffusion qui reste conforme aux prévisions théoriques [4].

Ce travail a confirmé les résultats observés sur la première étape de réduction de l'acide dodécatungstosilicique, montrant ainsi que l'influence du milieu support peut être prépondérante pour la cinétique d'une réaction dans certains domaines de la charge de l'électrode, alors que pour des valeurs de cette charge plus positives cet effet est masqué en grande partie par des phénomènes faisant intervenir la structure de l'interphase; ainsi cette étude a permis de montrer que l'on pouvait penser à une adsorption possible des espèces réduites sur l'électrode dans des domaines de potentiel voisins du potentiel de charge nulle de l'électrode.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) A. M. Baticle, A. Mercier, F. Perdu, J. L. Sculfort et P. Vennereau, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 547.

(2) G. M. Varga, *Thèse*, Georgetown University, 1967, Chemistry (Inorganic) n° 68-12, 813, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.

(3) G. Hervé, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 219; *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 413.

(4) J. L. Sculfort, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1972.

(5) H. E. Wirth, *Electrochimica Acta*, 16, n° 9, 1971, p. 42.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude du mécanisme de transformation à haute température et de la morphologie des couches obtenues sur un acier inoxydable* 18-10 *par réaction dans de l'étain liquide progressivement enrichi en nickel.* Note (*) de Mlle **Denise Duc**, MM. **Daniel Treheux** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Paul Bastien.

On sait que la formation superficielle d'une couche de ferrite sur un acier inoxydable austénitique, type 18-10, est obtenue par diffusion à température élevée, au contact de différents métaux liquides [(1), (2), (3)]. Dans une Note précédente (4), nous avons montré qu'il en était bien de même avec l'étain liquide : pour des températures supérieures à 850°C, on constate une diffusion très rapide du nickel de la solution solide 18-10 vers le bain

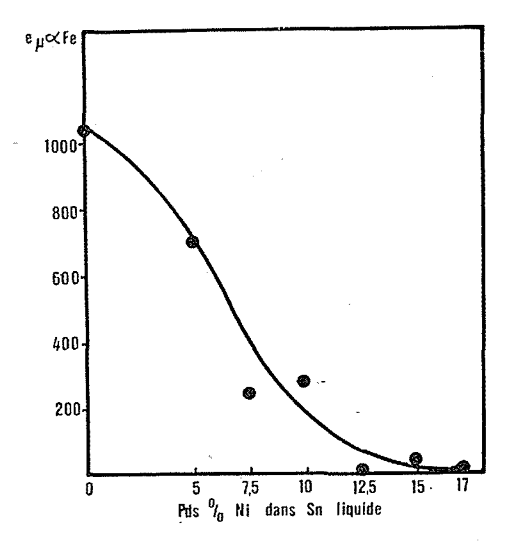


Fig. 1. — Évolution de l'épaisseur de la couche de ferrite en fonction de la teneur en nickel de l'étain liquide

liquide, ce qui entraîne une déstabilisation de l'austénite initiale et la formation d'une phase ferritique α cubique centrée.

Ce phénomène, très général, est toutefois rapidement modifié suivant les impuretés contenues dans le liquide : c'est ainsi que Sirča avait montré dans le cas du fer γ (5), en contact avec du cuivre liquide à 1000°C, que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, qui était intergranulaire pour le cuivre pur, devenait frontale et parallèle à l'interface solide-liquide (diffusion en volume) si l'on ajoutait au cuivre de petites quantités de phosphore (1,2 %), de béryllium (3,2 %) ou de silicium (2 %).

Dans cette Note, nous cherchons à montrer comment évolue le processus de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ sur un acier 18-10 bas carbone en modifiant la composition initiale du liquide : l'élément ajouté à l'étain liquide est ici le nickel à des teneurs progressivement croissantes.

Différents alliages Sn-Ni ont été préparés à des teneurs comprises entre 0 et 17 % pds de nickel à partir d'étain (99,99 %) et de nickel Mond (99,95 %), puis mis au contact

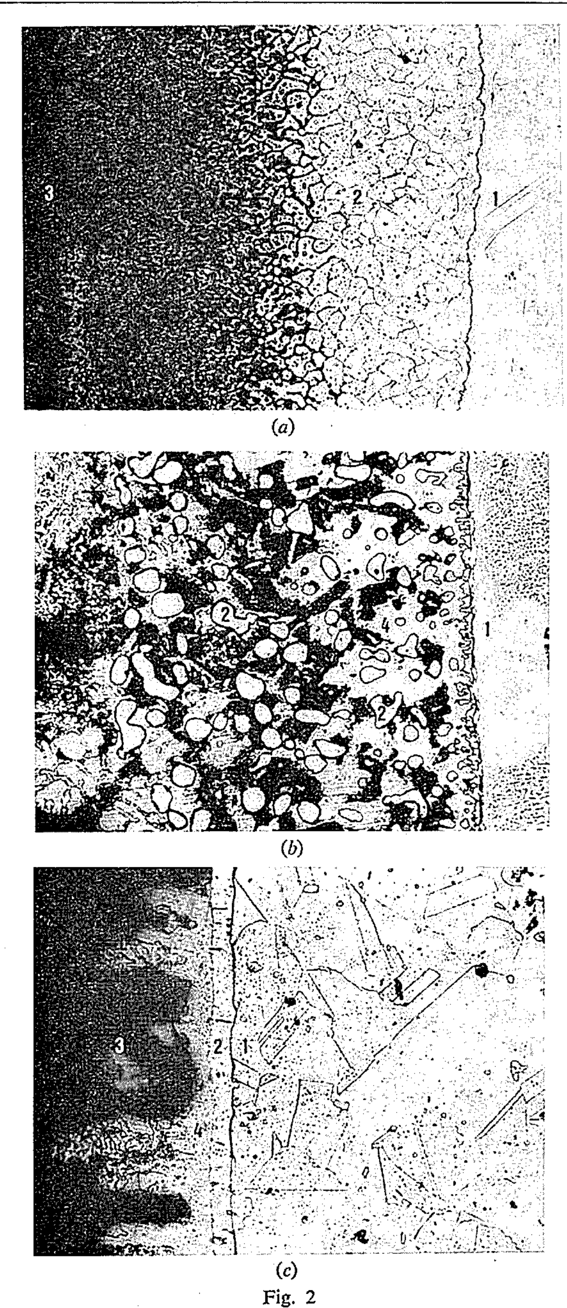


Fig. 2

(*a*) Couple de diffusion 18-10 (Sn + 0 % pds Ni) traité 1 h à 1000°C. (G × 100.)
1 : matrice; 2 : ferrite; 3 : étain.
(*b*) Couple de diffusion 18-10 (Sn + 12,5 % pds Ni) traité 1 h à 1000°C. (G × 400.)
1 : matrice; 2 : ferrite; 3 : alliage (Sn, Ni) liquide; 4 : Ni_3Sn_2.
(*c*) Couple de diffusion 18-10 (Sn + 17 % pds Ni) traité 1 h à 1000°C. (G × 400.)
1 : matrice; 2 : ferrite; 3 : alliage (Sn, Ni) liquide; 4 : Ni_3Sn_2.

d'échantillons 18-10 à la température de 1000°C pendant 1 h, sous vide, dans des ampoules de quartz. La concentration de 17 % pds de nickel correspond à la limite de solubilité du nickel dans l'étain liquide à 900°C ([6]). Après diffusion, on constate que l'épaisseur de la couche totale de diffusion obtenue diminue à mesure que le teneur initiale en nickel du liquide augmente (*fig.* 1) :

1° Pour une teneur comprise entre 0 et 10 % pds de nickel environ dans l'étain liquide, la couche se présente sous la forme de grains de ferrite. On remarque une importante pénétration intergranulaire du liquide dans la ferrite (*fig.* 2 *a*). Ces joints constituent donc des zones où la concentration en étain et nickel est élevée; il s'y forme localement des composés définis nickel-étain. L'épaisseur de la couche de ferrite passe de 1050 μ environ pour 0 % pds de nickel, à 300 μ pour 10 % pds de nickel.

2° Pour des teneurs supérieures à 10 % pds de nickel, l'épaisseur de la couche compacte diminue, la pénétration du liquide dans les joints α est moins importante : on observe, à l'interface avec le métal de base 18-10, une mince couche adhérente et compacte de ferrite α et, dans le liquide, de gros globules α qui se sont détachés (*fig.* 2 *b*).

3° Pour une teneur de 17 % pds de nickel dans l'étain, nous n'obtenons plus qu'une couche compacte de ferrite de 10 μ environ, sans globules isolés (*fig.* 2 *c*). Cette absence de globules α peut s'expliquer de la façon suivante : lorsque la teneur en nickel dans l'étain est suffisamment élevée, il se forme à la surface de l'échantillon, non seulement une couche de ferrite mais aussi le composé défini Ni_3Sn_2 que nous avons identifié par diffraction X. En effet, lors du traitement à 1000°C, le nickel de l'austénite diffuse vers le bain liquide et provoque la formation de ferrite en surface. Mais dès que la limite de solubilité du nickel dans l'étain est atteinte, il se forme une couche de composé défini stable à cette température (Ni_3Sn_2) ([6]). La saturation progressive de l'étain liquide en nickel ralentit, au cours du recuit de diffusion, la cinétique de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et favorise au contraire la formation du composé défini nickel-étain. Cette phase gêne alors la pénétration intergranulaire de l'étain liquide dans la ferrite formée.

En conclusion, la ferritisation superficielle d'un acier inoxydable austénitique par un métal liquide, s'accompagne généralement d'une pénétration intergranulaire de ce dernier dans la phase α formée. Il s'ensuit un déchaussement des grains qui sont entraînés dans le liquide. Mais on obtient des couches compactes et adhérentes si l'on modifie la composition du bain : C'est ainsi que l'addition de nickel à l'étain liquide, à des teneurs supérieures ou égales à 15 % pds de nickel, favorise un tel processus en ralentissant la croissance de α au profit d'une couche de composé défini Ni_3Sn_2, stable à la température du traitement de diffusion. C'est cette couche qui empêche la pénétration intergranulaire du liquide.

(*) Séance du 3 septembre 1973.

([1]) *Corrosion by Liquid Metals* (Publication of the Metallurgical Society of A. I. M. E.), Philadelphia, Pennsylvania, 13-16 octobre 1969.

([2]) M. Andréani, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1970; *Thèse d'État*, Paris, 1973.

([3]) W. D. Manly, *Corrosion*, 12, 1956, p. 46.

([4]) D. Duc, D. Tréheux et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 781.

([5]) F. Sirča, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 57, n° 11, 1960, p. 879.

([6]) M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, 1958, p. 1043.

École Centrale de Lyon,
Service de Métallurgie physique,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des produits de réaction du sodium gazeux sur* Fe_2O_3 α *ou* $NaFeO_2$ α *et* β. Note (*) de MM. **André Tschudy, Henri Kessler** et **André Hatterer**, transmise par M. Georges Champetier

En fonction de la température de traitement par le sodium gazeux sous $3,3.10^{-2}$ Torr, Fe_2O_3 α et $NaFeO_2$ α ou β conduisent à des mélanges de fer et d'une phase A, non encore isolée, de $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et de Na_3FeO_3. Les propriétés magnétiques et les spectres de résonance paramagnétique électronique de Na_3FeO_3, $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et Na_5FeO_4 apparenté aux deux premiers, montrent que le fer se présente dans ces composés dans l'état trivalent. Des essais de synthèse de la phase A pure dans le système $NaFeO_2$-Na_2O, et par réaction de Na_2O sur $Fe_{1-x}O$, se sont avérés infructueux.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons caractérisé dans le système $NaFeO_2$-Na_2O, trois oxydes de sodium et de fer susceptibles d'apparaître comme produits de réaction de la vapeur de sodium sur Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$.

L'oxyde Fe_2O_3 α ou les variétés $NaFeO_2$ α et β, sont traités par le sodium gazeux en tube scellé en verre « Supremax », selon une méthode basée sur le principe de la paroi froide. Le métal alcalin, maintenu liquide, à l'une des extrémités est à la température de 325°C, définissant ainsi une pression de vapeur saturante de $3,3.10^{-2}$ Torr ([2]). L'oxydérivé solide se trouve à une température T_2 variant de 350 à 525°C à l'autre extrémité. La limite supérieure de 525°C est imposée par la résistance du matériau constituant le tube. La fixation de sodium sur les oxydes peut être étudiée d'une manière discontinue ou selon une méthode continue de thermogravimétrie par transfert, déjà décrites ([3]).

La durée des traitements variant de 90 à 200 h, on obtient, dans tous les cas, un produit noir et très hygroscopique, devant être manipulé sous vide ou sous atmosphère inerte pour les analyses chimiques et les mesures physiques.

Les rapports molaires ρ = Na fixé/Fe_2O_3 en fonction de la température T_2 pour $P_{Na} = 3,3.10^{-2}$ Torr sont représentés sur la figure.

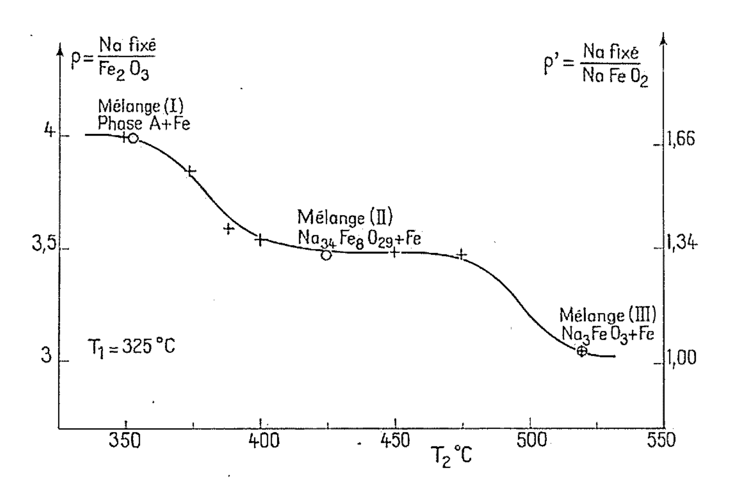
— Le premier palier correspond au domaine de stabilité, en présence de vapeur de sodium, d'un mélange (I) comprenant du fer et un composé auquel Bunzel et Kohlmeyer ([4]) ont attribué la formule « $(Na_2O)_2FeO$ ». Ces auteurs l'auraient en effet découvert, à côté de fer, par action du fer métallique sur Na_2O. Le dépouillement du cliché Debye-Scherrer de ce composé a été donné par Gross et Wilson ([5]), qui l'obtiennent également mélangé à du fer par action de sodium gazeux sur l'oxyde Fe_2O_3 vers 600°C, avec un rapport ρ en excellent accord avec le nôtre.

Comme à notre connaissance « $(Na_2O)_2FeO$ » n'a jamais été obtenu pur et que sa formule chimique reste douteuse, nous l'appelerons phase A dans la suite de l'exposé.

— Le deuxième palier correspond à un mélange (II) de fer et du composé $Na_{34}Fe_8O_{29}$ que nous avons mis en évidence dans le système $NaFeO_2$-Na_2O ([1]).

— Le dernier stade se rapporte à un mélange (III) de fer et d'oxyde double Na_3FeO_3 qui apparaît également dans le système $NaFeO_2$-Na_2O ([1]).

L'évolution de $NaFeO_2$ α ou β traités par la vapeur de sodium est semblable à celle de Fe_2O_3 : pour les mêmes températures T_2, on obtient les mêmes mélanges (I), (II) ou (III) (*fig.*).



Domaines de stabilité, de la phase A, $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et Na_3FeO_3 en présence de fer et de vapeur de sodium.
+ Na gaz + Fe_2O_3; ○ Na gaz + $NaFeO_2$.

Ces produits bruts chauffés à 600°C en tube scellé, avec une partie du tube en dehors du four, se transforment en un mélange de $NaFeO_2$ α et de fer, en libérant du sodium qui se condense dans la partie froide.

Par contre, pour $NaFeO_2$ α ou β traité par le sodium, le mélange (I), (II) ou (III) chauffé comme ci-dessus, évolue de manière quasi-réversible. (Dégagement de sodium et résidu constitué de $NaFeO_2$ α avec seulement des traces de fer.)

En vue de déterminer l'état du fer dans $Na_{34}Fe_8O_{29}$, Na_3FeO_3 et Na_5FeO_4 (1) nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de ces oxydérivés. Les mesures sont effectuées selon la méthode de Faraday sur les produits purs obtenus par action de Na_2O sur Fe_2O_3, contenus en ampoules de silice scellées sous vide entre 77 et 620 K sous champ de 2 000 à 10 000 Gs.

Les susceptibilités magnétiques de $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et de Na_5FeO_4 suivent la loi de Curie-Weiss entre 295 et 500 K. Les températures de Weiss et les moments effectifs, après correction du diamagnétisme des ions (6) sont :

$Na_{34}Fe_8O_{29}$	— 675 K	6,68 μB
Na_5FeO_4	— 180 K	5,70 μB

Ces moments effectifs correspondent assez bien à Fe^{3+} dans le cas spin-seul, haut spin (S = 5/2 μ effectif théorique = 5,92). Ces résultats impliquent des ions fer magnétiquement dilués.

Les propriétés magnétiques de Na_3FeO_3 sont différentes : la susceptibilité, de l'ordre de $2\,300 \cdot 10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. mol^{-1} à température ordinaire reste sensiblement constante et égale à $2\,350 \cdot 10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. mol^{-1} entre 100 et 250°C, puis décroît brusquement à température plus élevée. Ce comportement est sans doute dû à une forte interaction de type antiferromagnétique entre les ions fer.

Pour compléter ces résultats, nous avons déterminé les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) sur poudre. Un signal symétrique est observé pour chacun des trois composés. La largeur pic à pic et les valeurs de g (étalon DPPH) sont :

	Largeur pic à pic des signaux (Gs)	g
Na_3FeO_3	53	2,007
$Na_{34}Fe_8O_{29}$	52	2,008
Na_5FeO_4	350	2,013

Ces valeurs de g, très proches de celle de l'électron libre, sont en bon accord avec les résultats habituellement trouvés pour des composés du fer trivalent sans dilution dans une matrice ([7]).

Un doute subsistera sur la formule $(Na_2O)_2FeO$ annoncée par Bunzel et Kohlmeyer ([4]) pour la phase A, tant que cette dernière n'aura pas été obtenue pure. En effet, elle apparaît toujours à côté de fer et l'analyse précise d'un oxyde double de sodium et de fer, à côté de fer métallique, s'avère très délicate ([8]).

Cette phase pourrait être un composé de fer trivalent, d'après l'évolution des systèmes réactionnels formés par le sodium gazeux et Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$. En effet, la figure met en évidence une tendance vers ce degré d'oxydation.

Deux hypothèses peuvent alors être envisagées sur la nature de la phase A. Il s'agirait :

— soit d'une forme polymorphique de Na_5FeO_4, puisque ce dernier n'apparaît pas dans les mélanges (I), (II) ou (III). Mais la valeur $\rho = 4$ trouvée n'est pas en bon accord avec la formation d'un mélange de Na_5FeO_4 et de fer correspondant théoriquement à $\rho = 3,75$;

— soit d'un composé de fer trivalent plus riche en sodium que Na_5FeO_4, ce qui serait en meilleur accord avec les valeurs de ρ et ρ' égales à 4 et 1,68 pour les mélanges (I) obtenus à partir de Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$ respectivement.

Pour essayer de vérifier cette dernière proposition, des mélanges de Na_2O et Fe_2O_3 avec le rapport $Na_2O/Fe_2O_3 = 7$ ont été chauffés entre 650 et 950°C sous vide, en tubes de nickel soudés, puis trempés à l'azote liquide. Dans tous les cas, la réaction conduit à Na_5FeO_4 et à un excès d'oxyde de sodium.

Il n'est donc pas possible d'obtenir, de cette manière, un composé plus riche en Na_2O que Na_5FeO_4. D'autre part, le traitement à haute température ne faisant pas apparaître une autre forme cristallographique de Na_5FeO_4, le première hypothèse ne semble pas pouvoir être retenue.

La formule $(Na_2O)_2FeO$ proposée pour la phase A nous a donc incités à étudier la réaction directe entre Na_2O et $Fe_{1-x}O$. Pour ce faire des mélanges de Na_2O et $Fe_{0,91}O$ avec des rapports $r = Na_2O/Fe_{0,91}O$ variant de 1/3 à 4 ont été chauffés sous vide à 800°C, en tubes de nickel soudés, puis trempés à l'azote liquide.

Apparamment, le système évolue alors, comme si le protoxyde se dismutait selon la réaction théorique :

$$3\,Fe_{1-x}O \rightarrow Fe_2O_3 + (1-3\,x)\,Fe$$

déjà citée par Aubry et coll. ([9]) lors de l'action de l'oxyde de lithium ou des oxydes alcalino-terreux sur $Fe_{1-x}O$.

En effet, il apparaît, à côté de fer, pour les rapports 1/3 et 1, respectivement $NaFeO_2$ et Na_3FeO_3, comme dans les réactions entre Na_2O et l'oxyde ferrique.

Les rapports $r = Na_2O/Fe_{0,91}O = 4{,}25/3$ et 5/3 ne permettent pas d'obtenir les composés $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et Na_5FeO_4 attendus, car il se forme Na_3FeO_3, très stable en présence de fer métallique et de vapeur de sodium. En plus de la combinaison de Na_2O avec Fe_2O_3 donnant Na_3FeO_3, une réaction d'oxydoréduction entre Na_2O et Fe (4), conduit alors à la phase A et à des traces de fer avec départ de sodium.

Pour r variant de 2 à 4, la même réaction d'oxydoréduction donne alors un mélange de Na_5FeO_4, de phase A, en présence de traces de fer et de Na_2O en excès, avec départ de sodium.

Ainsi, l'action directe de Na_2O sur $Fe_{1-x}O$ ne permet pas de synthétiser la phase A pure, qui reste donc mal connue, alors que $Na_{34}Fe_8O_{29}$ et Na_3FeO_3, autres produits de la réaction du sodium gazeux sur Fe_2O_3 ou $NaFeO_2$ ont été caractérisés sans ambiguïté.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) A. TSCHUDY et H. KESSLER, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1435.

(2) A. H. NESMEYANOV, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier, Publ., Amsterdam, 1963, p. 135.

(3) H. KESSLER, A. HATTERER et A. HEROLD, *The Alkali Metals*, Special Publication, n° 22, The Chemical Society, Burlington-House, London, 1967, p. 467.

(4) E. G. BUNZEL et E. J. KOHLMEYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, n° 1-2, 1947, p. 1.

(5) P. GROSS et G. L. WILSON, *J. Chem. Soc.*, A, 11, 1970, p. 1913.

(6) MULAY, *Magnetic Susceptibility*, Interscience Publishers, New-York, 1963, p. 1782.

(7) A. ABRAGAM et B. BLEANY, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970, p. 440.

(8) C. GLEITZER, *Thèse*, Nancy, 1959, p. 20-21.

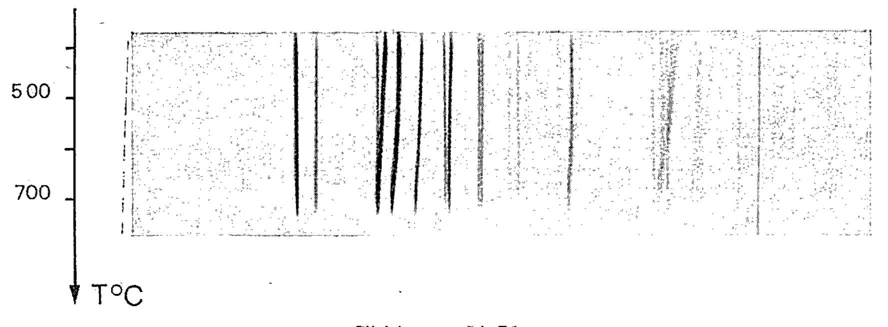
(9) J. AUBRY, O. EVRARD, C. GLEITZER, F. JEANNOT, P. PERROT et C. OFFROY, *Ann. Chim.*, 5, n° 4, 1970, p. 280.

Laboratoire C. M. A.-E. R. A.,
C. N. R. S. 117,
École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue A.-Werner,*
68093 *Mulhouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les transformations des carbonates de lithium, sodium et potassium.* Note (*) de M. **Gérard Papin**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de ces trois composés entre la température ambiante et le point de fusion a permis de montrer que Li_2CO_3 présente un seul arrangement cristallin, alors que les carbonates de sodium et de potassium montrent tous deux trois variétés cristallines et des comportements thermiques analogues. Les diagrammes de poudre des formes stables à haute température sont fournis et indexés dans le système hexagonal.

Les données bibliographiques signalent pour Li_2CO_3 une transformation vers 410°C [(1), (2), (3)]; quant aux deux sels Na_2CO_3 et K_2CO_3, ils seraient le siège de deux ou trois réarrangements structuraux situés respectivement à 360, 480 et 620°C pour le premier [(4) à (11)] et à 250, 430 et 610°C pour le second [(4) à (6), (8), (9)].



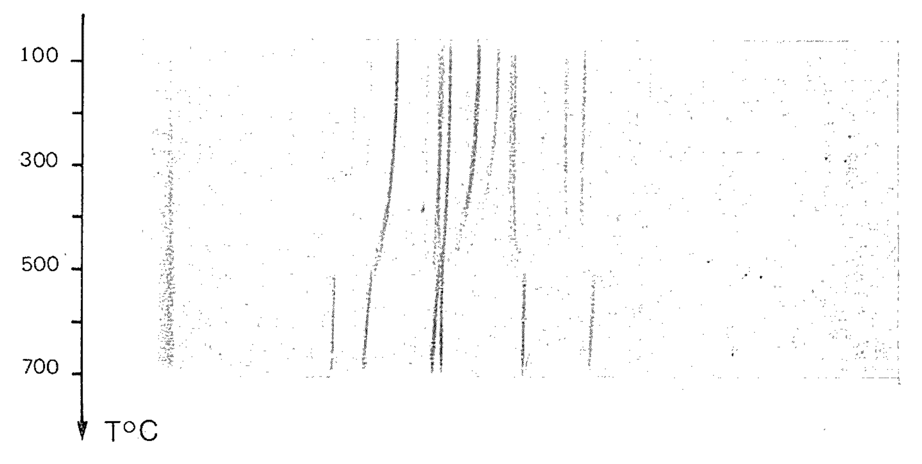
Cliché *a*. — Li_2CO_3.

Dans ce travail, nous sommes parti de produits de bonne pureté, exempts notamment de chlorure. Les investigations ont été effectuées par ATD, dilatométrie et diffraction des rayons X à température croissante; un courant de dioxyde de carbone est maintenu de manière à retarder la dissociation des carbonates, particulièrement dans le cas du lithium.

Le carbonate de lithium. — Les courbes d'ATD et de dilatométrie ne décèlent aucun phénomène avant la fusion située à 733°C. L'examen radiocristallographique (cliché *a*) confirme l'existence de la seule variété monoclinique décrite par Zemann (12). Le faible accident relevé par certains auteurs en ATD, aux environs de 410°C, correspond selon toute probabilité à la traversée du plan d'eutexie situé à 425°C (13) et relatif à un mélange ternaire Li_2O-$LiOH$-Li_2CO_3.

Le carbonate de sodium. — Une variété basse température de symétrie monoclinique a été établie par de Wolff [(10), (11) et (14)], avec les paramètres $a = 8{,}907$ Å, $b = 5{,}239$ Å, $c = 6{,}043$ Å, $\beta = 101°35'$ et quatre motifs par maille. Une seconde forme, hexagonale stable au-dessus de 500°C a été proposée par Bijk et Visser (15), les paramètres sont $a = b = 5{,}21$ Å, $c = 6{,}62$ Å.

L'examen par ATD et dilatométrie montre deux phénomènes situés à 349 et 479°C; aucun accident ne se manifeste à 620°C si le carbonate est exempt de chlorure. Le cliché de diffraction X à température croissante (cliché *b*) indique un réarrangement des raies vers 350 et 480°C tandis qu'aucune modification n'apparaît aux environs de 620°C.



Cliché *b*. — Na_2CO_3

Aux basses températures le spectre de raies relatif à la variété monoclinique comporte quelques raies non indexables qui disparaissent aux environs de 360°C. Cette dernière observation due sans doute à l'établissement de surstructure est confirmée par le travail de Jaffray et Martin ([5]) qui signalent cette transformation comme un phénomène de second ordre. A 480°C la modification du spectre de diffraction est importante, la maille hexagonale signalée ([15]) se substitue à la maille monoclinique désordonnée. Le tableau I rassemble les distances réticulaires relevées en fonction de leurs intensités ainsi que les indexations effectuées à partir des paramètres de Bijk ([15]).

Le carbonate de potassium. — Seule la variété basse température monoclinique a été décrite ([16]); les paramètres sont : $a = 5{,}638$ Å, $b = 9{,}841$ Å, $c = 6{,}876$ Å et $\beta = 98°66$ avec $Z = 4$.

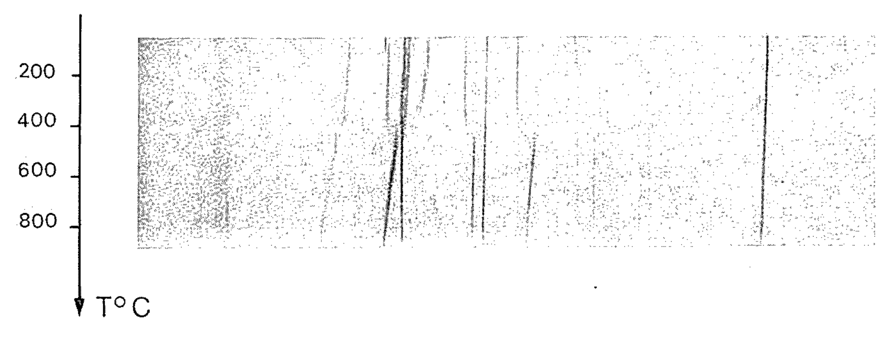
Alors que les courbes d'ATD mettent en évidence un seul accident à 421°C, la dilatométrie indique deux changements de pente situés vers 340 et 430°C. L'examen radiocristallographique à température croissante révèle un comportement en tout point

Tableau I

Diagramme de poudre de Na_2CO_3 *variété hexagonale à* 500°C

d (Å)	I/I_0	$h\,k\,l$	d (Å)	I/I_0	$h\,k\,l$
3,72	F	1 0 1	1,71	m	2 1 0
3,31	F	0 0 2	1,65	f	2 1 1 / 0 0 4
2,67	TF	1 0 2	1,58	tf	2 1 2
2,60	TF	1 1 0	1,47	tf	3 0 1
2,13	F	2 0 1	1,34	ttf	2 0 4
1,86	F	2 0 2	1,30	m	2 2 0

analogue à celui du carbonate de sodium; les températures des changements de phases se situant à 340 et 420°C (cliché *c*). L'indexation du diagramme de poudre de la variété haute température (tableau II) a été possible en le comparant avec celui de la forme hexagonale de Na_2CO_3. Un doublet de raies situées à 2,67 et 2,60 Å pour Na_2CO_3 se



Cliché *c*. — K_2CO_3.

retrouve à 2,88 et 2,83 Å pour K_2CO_3. La variété stable au-dessus de 420°C du sel de potassium serait donc hexagonale avec les paramètres $a = b = 5{,}66$ Å et $c = 7{,}10$ Å.

TABLEAU II

Diagramme de poudre de K_2CO_3 *variété hexagonale à* 500°C

d (Å)	I/I₀	*h k l*	*d* (Å)	I/I₀	*h k l*
3,55	m	0 0 2	1,79	m	2 1 1 / 0 0 4
2,88	TF	1 0 2	1,62	m	3 0 0
2,83	TF	1 1 0	1,61	m	4 0 2
2,32	F	2 0 1	1,41	f	2 2 0
2,02	F	2 0 2	1,27	tf	3 1 1
1,85	f	2 1 0	1,21	tf	2 2 3

En résumé, le carbonate de lithium présente un seul arrangement cristallin, tandis que Na_2CO_3 et K_2CO_3 possèdent trois formes cristallines avec l'évolution thermique suivante :

	monoclinique ordonné	⇋	monoclinique désordonné	⇋	hexagonal
Na_2CO_3		349°C		479°C	
K_2CO_3		340°C		421°C	

Ces conclusions sont en accord avec les équilibres entre phases condensées proposés par Reisman ([8]) qui signalent deux domaines de solutions solides continues entre les deux variétés des carbonates de sodium et de potassium. Par ailleurs, une étude ([13]) du binaire Li_2CO_3-Na_2CO_3 a permis de mettre en évidence un composé intermédiaire $LiNaCO_3$ et des solutions solides terminales peu étendues; ceci confirme l'organisation structurale particulière du carbonate de lithium.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) A. Reisman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3558.
(2) I. S. Rassonskaja et N. K. Semendjaeva, *Zh. neorg. Khim.*, 8, 1963, p. 1419.
(3) G. J. Janz et M. R. Lorenz, *J. Chem. Eng. Data*, U. S. A., 9, n° 1, 1964, p. 94.
(4) S. Z. Makarov et M. P. Shul'gina, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. Div. chem. Sci.*, 1940, p. 691.
(5) J. Jaffray et P. Martin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1755 et *J. Phys. Rad.*, 14, n° 10, 1953, p. 553.
(6) B. A. Khitrov, *Izvest. Sekt. Fiz. Khim. Anal. Lnst. Obschei.*, 25, 1964, p. 236.
(7) A. N. Khlapova, *Proc. Akad. Sci. U. R. S. S.* (Sect. Chim.), 116, 1957, p. 979.
(8) A. Reisman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 807.
(9) G. J. Janz et M. R. Lorenz, *J. Chem. Eng. Data*, U. S. A., 6, 1961, p. 321 et *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 1742.
(10) E. Brouns, J. W. Visser et P. M. de Wolff, *Acta crystallogr.*, 17, 1964, p. 614.
(11) G. C. Dubleldam et P. M. de Wolff, *Acta crystallogr.*, B, 25, 1969, p. 2655.
(12) J. Zemann, *Acta crystallogr.*, 10, 1957, p. 665.
(13) G. Papin, *Thèse de Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1973, n° A. O. 8591.
(14) P. M. de Wolff, *Proc. XIth Ann. Appl. X-Ray Analysis*, Denver et *Advan. X-Ray Analysis*, 6-1.
(15) P. Bijk et J. W. Visser, Private Communication, Delft, Holland, 1969.
(16) P. M. de Wolff, *Tech. Phys. Dienst*, Delft, Holland.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université de Paris VI,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique des oximes d'α-dicétones.* Note (*) de MM. **Joseph Armand, Philippe Bassinet** et Mme **Line Boulares** transmise par M. Georges Champetier.

Utilisées comme réactifs analytiques les oximes des α-dicétones ont fait l'objet de plusieurs études polarographiques ([1]). Dans le cas des monoximes les auteurs ([2]) ont essentiellement étudié le comportement particulier de la première vague en fonction du pH; s'il est admis qu'en milieu acide ou neutre cette vague correspond à la réduction en α-aminocétone, l'absence ou la faible hauteur de la vague de ce composé sur le polarogramme des monoximes n'a jamais été expliquée. Dans ce but nous avons étudié le comportement des monoximes (I), (II), (III) et (IV). Nous proposons également un schéma de réduction pour les dioximes.

R_1—C—C—R_2	(I)	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	(F 140°)
‖ ‖	(II)	$R_1 = R_2$ = Furyl-2	(F 97°)
O NOH	(III)	$R_1 = R_2$ = Pyridyl-2	(F 197°)
	(IV)	$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_6H_5CO$	

A. MONOXIMES DES α-DICÉTONES. — 1° *Monoximes du benzile et du furile.* — *a. Résultats.* — Entre pH 1 et 7 (I) présente une vague de 4 $\mathcal{F}$ (référence benzile à pH 1 : 2 $\mathcal{F}$) de $E_{1/2}$ variant avec le pH ([2]) suivie d'une deuxième vague attribuée à $C_6H_5COCH(NH_2)C_6H_5$ (V); la hauteur de cette vague est inférieure à celle de (V) polarographié dans les mêmes conditions [10 % de celle de (V) à pH 1,5; 65 % à pH 7]. Des électrolyses de (I) (CH_3OH 50 %; C = 2.10^{-3} M) fournissent quantitativement (V) aussi bien à pH 1,5 (E = −0,65 V) qu'à pH 7,2 (E = −1,0 V). Ces résultats permettent de déduire que (V) n'est pas le produit primaire de réduction mais provient du réarrangement de ce dernier :

$$C_6H_5COC(NOH)\,C_6H_5 + 4\,\bar{e} + 4\,H^+ \rightarrow X \rightarrow C_6H_5COCH(NH_2)\,C_6H_5.$$

La voltammétrie cyclique sur goutte pendante, à balayage linéaire de tension entre +0,15 et −1,00 V, à pH 1,5 (CH_3OH, 20 %; C = 2.10^{-3} M; $v = 1$ V.s^{-1}) montre à l'aller un pic cathodique (E_C = −0,55 V) et au retour un pic anodique (E_A = +0,08 V; i_A/i_C = 0,2). A pH 6,6 les voltammogrammes [0−(−1,35 V)] montrent à l'aller deux pics cathodiques et au retour un pic anodique : pour v = 0,5 V.s^{-1} on note i_A/i_{C_1} = 0,005, i_{C_2}/i_{C_1} = 0,55, E_A = −0,45 V, E_{C_1} = −0,88 V, E_{C_2} = −1,25 V; pour v = 5 V.s^{-1} on note i_A/i_{C_1} = 0,15, i_{C_2}/i_{C_1} = 0,3. Ces résultats montrent que X est aisément oxydable.

(II) a un comportement très voisin. Entre pH 1 et 7 il présente une vague de 4 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau) suivie d'une deuxième vague, attribuée à

$$OH_3C_4COCH\,(NH_2)\,C_4H_3O \quad (VI)$$

de hauteur inférieure à celle de (VI) polarographié dans les mêmes conditions. Les électrolyses en solution diluée conduisent à (VI) aussi bien à pH 1,5 (E = −0,5 V) qu'à pH 7,3 (E = −1,0 V). Par voltammétrie cyclique on obtient des résultats analogues à ceux de (I) : par exemple à pH 6,6 [0−(−1,6 V)] on observe à l'aller pour v = 0,1 V.s^{-1}

deux pics cathodiques ($E_{C_1} = -1,1$ V; $E_{C_2} = -1,20$ V; $i_{C_2}/i_{C_1} = 0,5$) et au retour un pic anodique ($E_A = -0,4$ V; $i_A/i_{C_1} = 0,002$); pour $v = 0,5\ V.s^{-1}$ on note $i_{C_2}/i_{C_1} = 0,22$, $i_A/i_{C_1} = 0,18$.

b. Mécanisme de réduction. — En milieu acide il est admis que les oximes des cétones simples sont réduites en amines en passant par l'imine correspondante ([3]). D'autre part nous avons montré que les monoimines d'α-dicétones sont réduites en aminocétones par l'intermédiaire d'un ènaminol ([4]). De ce fait nous pouvons proposer un schéma de réduction qui explique très bien les résultats obtenus avec (I) et (II) :

$$R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-R_2 \xrightarrow[2H^+]{2e^-} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-R_2\,(+H_2O)$$

$$\xrightarrow[2H^+]{2e^-} R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-R_2 \xrightarrow{k_1} R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-R_2$$

Schéma A

2° Afin d'étayer le mécanisme proposé nous avons examiné le comportement de (IV). Le produit de réduction attendu $C_6H_5COCH(NH_2)COC_6H_5$ (VII), non décrit, a été préparé par réduction de (IV) dans l'alcool éthylique par H_2SO_4+Zn et isolé sous forme de monosulfate [RMN (DMSO *d*6) : δ $\underline{CH}(NH_2) = 7,25.10^{-6}$]. Le spectre ultraviolet montre que (VII) est sous forme dicétone (VII_C) à pH ≦ 1,5; à pH supérieur malgré la faible stabilité de (VII) on observe la présence en proportion croissante du tautomère ènaminol $C_6H_5C(OH) = C(NH_2)CO\,C_6H_5$ (VII E) (~ 40 % à pH 6,4) qui présente une vague anodique ($E_{1/2} = -0,14$ V à pH 6,4). (IV) présente comme (I) et (II) une vague de 4 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH ([2]). Son voltammogramme à pH 6,4 et $v = 0,5\ V.s^{-1}$ (balayage entre +0,1 et −1,0 V) montre à l'aller le pic cathodique de (IV) ($E_C = -0,9$ V) et au retour un pic anodique ($E_A = -0,1$ V; $i_A/i_C = 0,35$) de $E_{1/2}$ très proche de celui de la vague anodique de (VII_E). Ce résultat apporte donc une confirmation au mécanisme proposé.

TABLEAU

pH		1,5	2,9	4,2	5,2	6,6
(I)		—0,40	—0,55	—0,64	—0,69	—0,75
(II)		—0,35	—0,51	—0,66	—0,79	—0,88
(III)	1re vague	—0,14	—0,27	—0,39	—0,48	—0,62
	2e »	—0,45	—0,52	—0,59	—0,65	—0,72
(IX)	1re vague	—0,37	—0,46	—0,54	—0,62	—0,75
	2e »	—0,61	—0,72	—0,82	—0,90	—1,00

Potentiels de demi-vague des composés : (I) (CH_3OH 50 %; $c = 2.10^{-3}$ M), (II) (CH_3OH 50 %; $c = 10^{-3}$ M), (III) (CH_3OH 10 %; $c = 10^{-3}$ M), (IX) (CH_3OH 10 %; $c = 2,5.10^{-4}$ M).

3° *Monoxime du pyridile* (III). — Entre pH 1 et 7 (III) présente une vague de 4 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau) suivie d'une deuxième vague perturbée par des phénomènes d'adsorption. Une électrolyse en solution diluée à pH 1,5 (CH_3OH, 10 %; E = −0,3 V;

$c = 10^{-3}$ M) fournit le composé correspondant à la deuxième vague; ce composé est peu stable et se transforme en un autre dérivé présentant une vague cathodique de 4 $\mathcal{F}$ ($E_{1/2} = -0{,}85$ V à pH 1,4) et dont la structure est à l'étude. La réduction de *p*-tolylimine du pyridile fournissant $NH_4C_5C(OH) = C(NHC_6H_4CH_3)C_5H_4N\cdot$ (4) et ce dernier composé présentant une vague cathodique de $E_{1/2}$ proche de celui de la deuxième vague de (III) nous pensons que (III) est réduit également selon le schéma A (avec $k_1 = 0$).

Conclusion. — Le schéma de réduction que nous proposons explique d'une façon satisfaisante le comportement polarographique des monoximes des α-dicétones. A notre avis, un schéma analogue est applicable à d'autres dérivés des α-dicétones (exemple : monohydrazones, monophénylhydrazones, etc.) lorsqu'ils sont réduits en α-aminocétones : en effet, d'une part la monohydrazone du benzile par exemple présente des anomalies en polarographie analogue à celles décrites pour (I) et d'autre part Lund (3) a montré qu'en milieu acide la réduction électrochimique des hydrazones et phénylhydrazones des cétones simples suit un mécanisme analogue à celui des oximes.

B. Dioximes des α-dicétones. — 1° Les auteurs qui ont étudié la polarographie de la furile dioxime (VIII) (5) et de la diméthylglyoxime (6) ont proposé un schéma de réduction correspondant à la formation après fixation de 6 e^- de

$$R_1-CH(NHOH)-CH(NH_2)R_2$$

réductible ensuite en α-diamines. Les dérivés du type $R_1R_2CH(NHOH)$ ne présentent une vague cathodique (proche de la décharge) que dans une étroite zone de pH voisin de 7 le schéma proposé nous paraît peu probable. Les résultats d'une étude sur les α-diimines (7) joints à ceux exposés dans la partie A nous conduisent à proposer un autre schéma (milieu acide et neutre) :

$$R_1-\underset{\|\atop HON}{C}-\underset{\|\atop NOH}{C}-R_2 \xrightarrow[4H^+]{4e^-} R_1-\underset{\|\atop HN}{C}-\underset{\|\atop NH}{C}-R_2\,(+2H_2O) \xrightarrow[2H^+]{2e^-} R_1-\underset{|\atop H_2N}{C}=\underset{|\atop NH_2}{C}-R_2$$

$$R_1-\underset{|\atop H_2N}{CH}-\underset{|\atop NH_2}{CH}-R_2 \xleftarrow[2H^+]{2e^-} R_1-\underset{\|\atop HN}{C}-\underset{|\atop NH_2}{CH}-R_2 \xleftarrow{k_2} (\text{ènediamine})$$

Schéma B

L'imine-amine provenant du réarrangement de l'ènediamine étant, à notre avis, plus réductible que la dioxime on peut expliquer que l'électrolyse de (VIII) au niveau du palier de la vague dans la zone de pH 6-9 consomme 8 $\mathcal{F}$ et fournit l'α-diamine : k_2 aurait une valeur telle que le réarrangement ne soit pas visible sur le polarogramme mais se manifeste au cours de l'électrolyse; en milieu acide la deuxième vague du polarogramme de (VIII) serait due à l'ènediamine.

2° *Dioxime du pyridile* (F 265°) (IX). — Entre pH 1 et 7 (IX) présente une vague de 6 $\mathcal{F}$ suivie d'une deuxième vague de hauteur moitié : les $E_{1/2}$ varient avec le pH (tableau). Une électrolyse en solution diluée à pH 1,5 ($c = 10^{-3}$ M; CH_3OH, 10 %; E = −0,5 V) fournit après passage d'environ 6 e^- par molécule le composé correspondant à la deuxième vague; ce composé est instable car il se transforme en un autre dérivé dont la structure

est en cours d'étude. Une électrolyse au niveau du deuxième palier (E = −0,25 V; pH 1,5) consomme 8 $\mathscr{F}$. A pH 7 il y a consommation de 8 $\mathscr{F}$ que l'on fixe le potentiel au niveau du premier (E = −0,95 V) ou du deuxième palier (E = −1,15 V). Le comportement de (IX) étant très voisin de celui de (VIII), le schéma (B) rend donc également compte des résultats obtenus.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) P. Zuman et C. L. Perrin, *Organic Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1969, p. 269.
(2) P. Souchay et S. Ser, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 172.
(3) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 249.
(4) J. Armand, L. Boulares, J. Pinson et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1918.
(5) R. I. Gelb et L. Meites, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2599.
(6) M. Spritzer et L. Meites, *Anal. Chim. Acta*, 26, 1962, p. 58.
(7) J. Pinson et J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1764.

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la concentration en soude sur la vitesse d'hydrolyse de la phénylurée.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Calmon** et **Camille Doux**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de l'hydrolyse alcaline de la phénylurée en fonction de la concentration en ion $OH^{\ominus}$ conduit à une loi de vitesse de la forme

$$v = \frac{6,5.10^{-7}+4,8.10^{-6}[OH^{\ominus}]}{1+0,14[OH^{\ominus}]}\ [\text{phénylurée}].$$

Un mécanisme est proposé pour expliquer ces résultats.

Les phénylurées, les N-phénylcarbamates, les acylanilides sont des composés du type phénylamide. Certaines de ces substances présentent des propriétés phytosanitaires et sont largement utilisées en agriculture. Toutes ces molécules répondent à la formule générale C_6H_5—NH—CO—R. Bien que présentant des structures voisines entre elles, leur activité et leur dégradation sont totalement différentes [1]. Dans cette Note préliminaire, nous nous proposons d'aborder quelques résultats cinétiques sur l'hydrolyse alcaline de la phénylurée dans des solutions aqueuses de soude dans le but d'en élucider le mécanisme. Cette réaction conduit à la formation d'aniline.

Résultats. — La cinétique de l'hydrolyse de la phénylurée a été suivie à 65°C dans des solutions de soude de force ionique 1. La constante de vitesse du pseudo-premier ordre a été déterminée par spectrophotométrie ultraviolette en mesurant la diminution de l'absorption de la phénylurée, de concentration initiale 10^{-4} M.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Tableau

$[OH^{\ominus}]$ (mole/l)	k_{obs} (10^6 s^{-1})	$[OH^{\ominus}]$ (mole/l)	k_{obs} (10^6 s^{-1})
1,00	3,90	0,400	2,10
0,90	3,66	0,300	1,88
0,80	3,31	0,200	1,42
0,70	3,08	0,100	1,05
0,60	2,80	0,050	0,82
0,50	2,45	0,0100	0,70

Interprétation. — Les résultats expérimentaux font apparaître un ordre complexe par rapport à l'ion hydroxyle, en effet l'accroissement de vitesse avec la concentration en soude est plus faible que ne l'exigerait une variation linéaire de k_{obs} avec la concentration en ion $OH^{\ominus}$. D'autre part, on observe que l'ordonnée à l'origine de la courbe k_{obs} en fonction de la concentration en $OH^{\ominus}$ n'est pas nulle.

Pour tenter d'interpréter ces données cinétiques, nous pouvons envisager un mécanisme mettant en jeu la formation d'un anion du substrat I, non réactif, en accord avec l'inhi-

bition par $OH^{\ominus}$ et une étape de fixation de $OH^{\ominus}$ sur le carbonyle de la phénylurée S suivie de l'étape de coupure :

$$C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+OH^{\ominus} \overset{K}{\rightleftarrows} C_6H_5-\overset{\ominus}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+H_2O,$$

$$C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{k_0+k_1[OH^{\ominus}]} \text{produits.}$$

L'expression de la vitesse, conforme à ce schéma réactionnel, prend la forme

$$v = -\frac{d([S]+[I])}{dt} = k_{obs}([S]+[I]) = (k_0+k_1[OH^{\ominus}])[S]$$

et la constante k_{obs} s'écrit alors :

$$k_{obs} = \frac{k_0+k_1[OH^{\ominus}]}{1+K[OH^{\ominus}]}.$$

Qualitativement, cette dernière équation est bien en accord avec nos résultats expérimentaux. Elle permet de justifier non seulement la variation non linéaire de la constante de vitesse expérimentale avec la concentration en soude mais aussi l'inhibition par les ions $OH^{\ominus}$ observée pour les solutions les plus basiques.

On peut aisément donner une justification plus *quantitative* de sa validité en la mettant sous la forme

$$\frac{1}{k_{obs}-k_0} = \frac{1}{k_1-k_0K}\frac{1}{[OH^{\ominus}]} + \frac{K}{k_1-k_0K}.$$

Nous avons vérifié, en portant $1/(k_{obs}-k_0)$ en fonction de $1/[OH^{\ominus}]$, qu'elle conduisait à une corrélation linéaire :

$$\frac{1}{k_{obs}-k_0} = 2,1.10^5\frac{1}{[OH^{\ominus}]} + 2,9.10^4.$$

Coefficient de corrélation : $R = 0,996$.

Écart-type sur la pente : $\sigma = 0,05.10^5$.

Écart-type sur l'ordonnée à l'origine : $\sigma = 0,7.10^4$.

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite, nous avons calculé la constante d'équilibre $K = 0,14$ et connaissant $k_0 = 6,5.10^{-7}\ s^{-1}$, nous avons déterminé la constante de vitesse $k_1 = 4,8.10^{-6}\ mole^{-1}.l.s^{-1}$.

Par ailleurs, la constante K s'exprime en fonction de la constante d'acidité K_a de la phénylurée et du produit ionique de l'eau K_e par

$$K = \frac{K_a}{K_e} = 0,14.$$

A 65°C, $K_e = 1,25.10^{-13}$ et par suite $K_a = 1,7.10^{-14}$. Nous nous proposons de vérifier ultérieurement cette valeur en déterminant le pK_a de la phénylurée à cette température.

Dans la loi de vitesse le terme k_1 $[OH]^{\ominus}$ représente la fixation de l'ion hydroxyle sur le carbonyle, suivie de la coupure du composé d'addition. Ces résultats préliminaires ne nous permettent pas de préciser laquelle de ces deux étapes détermine la vitesse. Le terme constant k_0 peut s'expliquer, soit par la fixation d'eau sur le carbonyle, soit par une décomposition spontanée du substrat par catalyse intramoléculaire, mécanisme analogue à celui envisagé pour l'hydrolyse de l'urée en milieu acide par Show et Walker (²) :

C_6H_5–$\bar{N}$(H)–C(=O)–NH–H ⟶ $C_6H_5-N=C=O + NH_3$

cette étape étant suivie de l'hydrolyse rapide de l'acide N-phényl carbamique en aniline et gaz carbonique.

Il est à remarquer que l'expression de la loi de vitesse est différente de celle trouvée pour l'hydrolyse de l'urée en milieu alcalin par Lynn (³) :

$$v = k_1[U]+k_1[U][OH^{\ominus}]+k_3[U][OH^{\ominus}]^2,$$

dans laquelle le terme en $[OH^{\ominus}]^2$ a été interprété par la formation d'un ion bipolaire :

$$NH_2-\overset{\displaystyle O^{\ominus}}{\underset{\displaystyle O^{\ominus}}{C}}-NH_2$$

Si l'hydrolyse de la phénylurée peut s'effectuer sans intervention d'un bi-anion, c'est sans doute parce que $C_6H_5NH^{\ominus}$ est un meilleur groupe partant que $NH_2^{\ominus}$.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(¹) D. D. Kaufman, *J. Agr. Food Chem.*, 15, 1967, p. 582.
(²) D. G. Show et W. H. R. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5769.
(³) K. R. Lynn, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 687.

Laboratoire de Chimie,
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la chloro-4 pyrido-[3.2-d] pyrimidine et des hydrazino-4 pyrido-[3.2-d] et [2.3-d] pyrimidines.* Note (*) de MM. **Lionel Godefroy, Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'action de carbanions de cétones et l'action de l'hydrazine sur la chloro-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine.

Les synthèses de la chloro-4 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine et de son dérivé de substitution par l'hydrazine ont été réalisées pour la première fois en 1955 par R. K. Robins et G. H. Hitching ([1]), la synthèse de la chloro-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine par W. L. F. Armarégo en 1961 ([2]). A notre connaissance, la synthèse de l'hydrazino-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine n'avait jamais été décrite. Tous ces produits ont été peu étudiés sauf la chloro-4 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine par T. Higashino et E. Hayashi en 1970 ([3]).

En faisant agir des carbanions de cétones avec la chloro-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine, nous avons mis en évidence la formation de deux sortes de produits suivant les réactions

(chloro-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine) + RCH_2COR' → (4-CH(R)-CO-R' pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine) $\xrightarrow{OH^-}$ (4-CH_2R pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine)

2 *a* : R = H,	R′ = CH_3	}	→	3 *a* : R = H
2 *b* : R = H,	R′ = C_6H_5	}		
2 *c* : R = H,	R′ = *n*-C_3H_7	}		
2 *d* : R = C_6H_5,	R′ = CH_3		——→	3 *b* : R = C_6H_5
2 *e* : R—R′ = CH_2—CH_2—CH_2				

Dans le cas de la méthyléthylcétone, de la diéthylcétone de la phényléthylcétone, la cétone **2** n'est pas isolée; on obtient directement l'éthyl-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **3** *c* (R = CH_3). Dans le cas de la diéthylcétone on obtient également l'éthoxy-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **3** *d*. Le mécanisme d'hydrolyse de la forme cétone peut s'écrire :

$$R{-}\underset{|}{C}H{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R' \xrightarrow{OH^-} R{-}\underset{|}{C}H{-}\overset{O^\ominus}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}{-}R' \longrightarrow R{-}\underset{|}{\overset{\ominus}{C}}H + R{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow OH}\end{smallmatrix} \longrightarrow R{-}\underset{|}{C}H_2 + R{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow O^\ominus}\end{smallmatrix}$$

Il faut noter que la forme cétone **2** n'est pas toujours la véritable forme obtenue, il existe en effet deux formes tautomères, caractérisables en résonance magnétique nucléaire. Le pourcentage de la forme A est indiqué dans le premier tableau.

On constate que la cétone est en fait à 100 % sous la forme B à chaque fois que l'on a R = C_6H_5, il y a alors stabilisation de la forme B par le groupe phényle.

L'action de la propanone-2 sur le dérivé chloré **1** permet d'isoler la (oxo-2′ propyl)-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **2** *a*. Paillettes jaunes. F 163-164°C. Les analyses des produits **2** *a* à **3** *d* sont groupées dans le premier tableau.

TABLEAU I

Produits	Analyse Calculé % C	H	N	Trouvé % C	H	N	% forme A dans $CDCl_3$
2 *a*.........	64,16	4,85	22,45	64,26	4,84	22,56	45
2 *b*.........	72,28	4,45	16,86	71,50	4,23	16,48	0
2 *c*.........	66,92	6,09	19,52	67,20	6,20	19,28	40
2 *d*.........	72,99	4,98	15,96	72,36	4,70	15,68	0
2 *e*.........	67,59	5,20	19,71	67,86	5,25	19,20	50
2 *f*.........	72,99	4,98	15,96	73,32	4,85	16,09	0
3 *a*.........	66,19	4,86	28,95	66,11	4,85	29,00	–
3 *b*.........	76,00	5,01	18,99	76,47	4,89	18,39	–
3 *c*.........	67,91	5,70	26,40	68,46	5,19	26,34	–
3 *d*.........	61,70	5,18	23,49	61,78	4,92	23,44	–
5..........	52,16	4,38	43,46	52,00	4,49	43,10	–

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_6-8,63; H_2-7,96; H_8-7,73; H_7-7,52.

Forme A : H (CH_2)-2,65; H (CH_3)-2,18. Forme B : H (CH)-6,6; H (OH)-3,78; H (CH_3)-2,29.

R-CH-CO-R′

A B

L'hydrolyse du produit **2** *a*, en milieu sodique, donne la méthyl-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **3** *a*. Solide incolore. F 80°C.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_2-9,21; H_6-9,02; H_8-8,31; H_7-7,77; H (CH_3)-3,08.

L'action de la méthylphénylcétone sur le dérivé chloré **1** nous permet d'obtenir la (oxo-2, phényl-2′ éthyl)-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **2** *b*. Paillettes jaunes. F 198°C.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_6-8,75; H_8-8,09; H_7-7,57; H (CH, OH, C_6H_5)-8,09 à 7,29.

L'hydrolyse en milieu sodique du produit **2** *b* donne le produit **3** *a*.

L'action de la pentanone-2 sur le dérivé chloré **1** conduit à la (oxo-2′ pentyl)-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **2** *c*. Liquide incolore.

Spectres RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_2-9,26; H_6-9,02; H_7-7,78; H_8-8,33.

Forme A : H (CH_2, $CH_2-CH_2-CH_3$)-3,51 à 1,08. Forme B : H (CH)-7,31; H (OH)-4,12; H ($CH_2-CH_2-CH_3$)-3,51 à 1,08.

L'hydrolyse du produit **2** *c*, en milieu sodique, nous a permis d'isoler le produit **3** *a*.

Par action de la phényl-1 propanone-2 sur le dérivé chloré **1** nous avons obtenu la (oxo-2′ phényl-1′ propyl)-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **2** *d*. Aiguilles jaunes. F 182°C.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_6-8,12; H (OH)-8,03; H_8-7,78; H (CH_3)-2,01; H (H_7, H_2, C_6H_5)-7,28.

L'hydrolyse du produit **2** *d*, en milieu sodique, nous permet de synthétiser la benzyl-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **3** *b*. Solide incolore. F 80°C.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_2 - 9,46; H_6 - 9,01; H_8 - 8,45; H (H_7, $CH_2-C_6H_5$)-7,3 à 8,0.

L'action de la cyclopentanone sur le dérivé chloré **1** nous permet d'obtenir la (oxo-2' cyclopentyl)-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **2** *e*. Cristaux jaunes. F 201-202°C.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_6-8,62; H_2-7,82; H_8-7,74; H_7-7,40.

Forme A : H (CH, $CH_2-CH_2-CH_2$)-3,31, 1,8 à 2,7. Forme B : H (OH, $CH_2-CH_2-CH_2$)-1,8 à 2,7.

Par action de la butanone-2 sur le dérivé chloré **1**, on isole l'éthyl-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **3** *c*. Huile incolore.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_2-9,27; H_6-9,04; H_8-8,34; H_7-7,78; H (CH_2)-3,57; H (CH_3)-1,47.

L'action de la pentanone-3 sur le dérivé chloré **1** nous donne deux produits répartis comme suit : 60 % du produit **3** *c* et 40 % de l'éthoxy-4 pyrido-[3.2-*d*] pyridine **3** *d*. Solide incolore. F 90°C.

Spectre RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) : H_6-9,02; H_2-8,86; H_8-8,30; H_7-7,78; H (CH_2)-4,79; H (CH_3)-1,60.

L'action de la phényl-1 propanone-1 sur le dérivé chloré **1** conduit au produit **3** *c*.

Remarque. — Par action de la phényl-1 propanone-2 sur la chloro-4 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine **4**, on a isolé la (oxo-2' phényl-1' propyl)-4 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine **2** *f*. Cristaux jaunes. F 170°C.

Spectre RMN ($CDCl_2$, $\delta.10^6$/TMS) : H_7-8,55; H_5-8,25; H (H_6, C_6H_5)-7,55 à 7,20; H (H_2, OH)-6,78 à 6,84; H (CH_3)-1,98.

On peut remarquer qu'il n'y a jamais eu pour le dérivé chloré **1** la formation simultanée des produits **2** et **3** alors que pour le dérivé chloré **4**, T. Higashino et E. Hayashi ont rapporté que le fait s'est présenté une fois, avec la pentanone-2. Ils ont alors obtenu la (oxo-2' pentyl)-4 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine et la propyl-4 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine.

C'est à partir du dérivé chloré **1** que nous avons réalisé la synthèse de l'hydrazino-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **5**.

La condensation de l'hydrazine sur le dérivé chloré **1** nous a conduit à l'hydrazino-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **5**. Paillettes jaunes pâles. F 206°C.

Cl, N, N, N + NH_2-NH_2 → NH-NH_2, N, N, N

5

Spectre RMN (DMSO, $\delta.10^6$/DMSO) : H_6-6,20; H_2-5,93; H_8-5,54; H_7-5,22.

Nous avons également réalisé des dérivés de l'hydrazino-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **5** et de l'hydrazino-4 pyrido-[3.2-*d*] pyrimidine **6** (1). Par action d'une aldéhyde ou de cétones avec le composé hydrazinique **5**, nous obtenons les hydrazones **7** *a* et **7** *h* et avec le composé hydrazinique **6** les hydrazones **8** *a* et **8** *h*.

TABLEAU II

NH–NH$_2$ + R CO R′ ⟶ NH–N=C(R)(R′)

7 *a* et 8 *a* :	R = H,	R′ = C_6H_5	7 *e* et 8 *e* :	R = CH_3,	R′ = C_6H_5
7 *b* et 8 *b* :	R = CH_3,	R′ = CH_3	7 *f* et 8 *f* :	R = CH_3,	R′ = CH_2—C_6H_5
7 *c* et 8 *c* :	R = CH_3,	R′ = C_2H_5	7 *g* et 8 *g* :	R = C_2H_5,	R′ = C_2H_5
7 *d* et 8 *d* :	R = CH_3,	R′ = *n*-C_3H_7	7 *h* et 8 *h* :	R = C_2H_5,	R′ = C_6H_5

	Analyse						
	Calculé %			Trouvé %			Fusion
Produits	C	H	N	C	H	N	(°C)
7 *a*..........	67,46	28,09	4,45	67,30	27,90	4,30	160
7 *b*..........	59,69	34,80	5,51	59,37	34,86	5,58	199
7 *c*..........	61,38	32,53	6,09	61,38	32,67	6,06	118
7 *d*..........	62,86	30,54	6,59	63,01	30,31	6,52	133
7 *e*..........	68,43	26,60	4,98	68,60	26,57	4,81	165
7 *f*..........	69,30	25,25	5,45	69,15	25,30	5,58	124
7 *g*..........	62,86	30,54	6,59	62,90	30,03	6,96	183
7 *h*..........	69,30	25,25	5,45	69,20	25,35	5,56	175
8 *a*..........	67,46	28,09	4,45	67,45	28,03	4,55	254
8 *b*..........	59,69	34,80	5,51	59,42	34,86	5,68	204
8 *c*..........	61,38	32,53	6,09	61,50	32,36	5,94	166
8 *d*..........	62,86	30,54	6,59	62,68	30,34	6,50	151
8 *e*..........	68,43	26,60	4,98	68,50	26,20	5,35	258
8 *f*..........	69,30	25,25	5,45	69,00	25,15	5,19	150
8 *g*..........	62,86	30,54	6,59	62,60	30,19	6,62	167
8 *h*..........	69,30	25,25	5,45	69,23	25,10	5,53	195

Remarque. — Il est à noter que ces hydrazones sont sensibles à l'hydrolyse en particulier en milieu acide chlorhydrique.

Nous avons également étudié l'action de β-dicétones et l'action d'acide formique ou d'orthoformiate de méthyle sur les hydrazino-4 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines, ce qui nous a permis de synthétiser dans le premier cas des (pyrazolyl-1′)-4 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines et dans l'autre cas deux nouveaux hétérocycles : les pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines. Une communication sur ces produits est en cours.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) R. K. Robins, G. H. Hitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2256.
(2) W. L. F. Armarégo, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 450.
(3) T. Higashino, E. Hayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, (7), 1970, p. 1457.

Institut National Supérieur de Chimie de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de sels neutres dans les réactions d'acylation en série aliphatique. Application à la synthèse de sels de pyrylium.* Note (*) de Mme **Rose Fugnitto**, MM. **Sié Sib** et **Michel Simalty**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous décrivons et commentons la formation du perchlorate de diphényl-2.4 méthyl-6 pyrylium à partir de la diphényl-1.3 butène-2 one-1 par action de l'anhydride acétique dans l'acide acétique en présence de $LiClO_4$. Les conditions optimales de cette réaction sont précisées. L'action d'autres sels neutres tels que $NaClO_4$, LiBr, LiI, etc. sur le même milieu conduit au même cation pyrylium accompagné de l'anion utilisé dans le sel alcalin.

De nombreux résultats obtenus récemment dans notre laboratoire montrent que dans les réactions de condensation en milieu anhydride acétique, la première étape est un acte d'acylation ([1]). Ces condensations sont favorisées par la présence de sels neutres tels que $LiClO_4$, $NaClO_4$, LiBr, etc. ([2]). Nous avons pensé que ces sels peuvent catalyser des réactions d'acylation de cétones α, β-éthyléniques du type **1**, et de ce fait être assimilés aux acides de Lewis ou bien aux acides protoniques forts.

De nombreux auteurs ont décrit la formation de sels de pyrylium **3** à partir de cétones du type **1** à l'aide de l'anhydride acétique en présence d'acides de Lewis ou d'acides protoniques forts ([3]). Or le premier stade de cette réaction est une C-acylation de **1** conduisant intermédiairement à la dicétone **2**.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=C(R')CH_3 + Ac_2O + HX \xrightarrow[-AcOH]{} \left[R-CO-CH=C(R')-CH_2-CO-CH_3 \right] \longrightarrow \text{pyrylium (R', R, CH}_3\text{)}\ X^{\ominus}$$

1 **2** **3**

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier la réaction ci-dessus en remplaçant les acides de Lewis ou protoniques par des sels alcalins neutres. Comme cétone du type **1** nous avons choisi la diphényl-1.3 butène-2 one-1 **4** qui par action d'anhydride acétique en présence d'acide perchlorique conduit au sel de pyrylium **6** ([3a]).

$$\Phi-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=C(\Phi)CH_3 + Ac_2O + HClO_4 \longrightarrow \text{pyrylium (}\Phi, \Phi, CH_3\text{)}\ ClO_4^{\ominus} + AcOH + H_2O$$

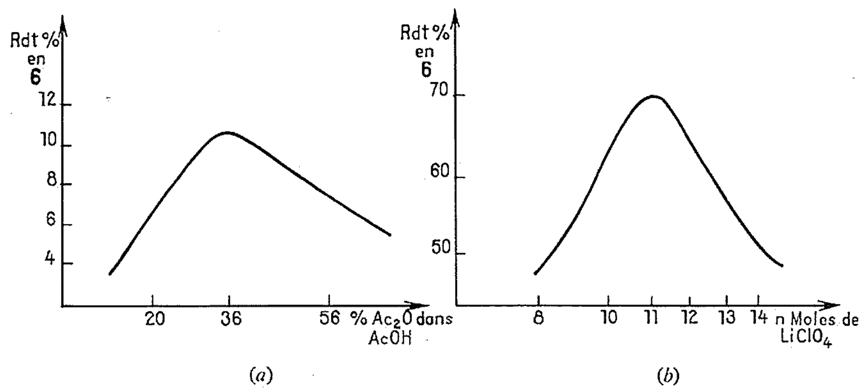
4 **5** **6**

En particulier, nous avons recherché systématiquement les conditions optimales de cette réaction avec l'anhydride acétique en présence de $LiClO_4$ et d'acide acétique comme solvant.

$$4 + Ac_2O + n\,LiClO_4 \xrightarrow{AcOH} 6.$$

Nous avons étudié quatre facteurs de la réaction : 1° température; 2° temps de la réaction; 3° rapport anhydride-acide acétique; 4° quantité molaire du sel $LiClO_4$.

Il en résulte que pour 36 % d'anhydride acétique (pourcentage molaire) dans l'acide acétique au bout de 15 h de réaction en présence de 12 moles de $LiClO_4$ et 1 mole de la cétone **4**, le rendement en sel **6** est de 70 % ([4]). Ce résultat est tout à fait comparable à celui obtenu à partir de **4** en présence de $HClO_4$. Les courbes I et II illustrent l'influence de ces deux facteurs, le temps et la température n'exigeant pas de commentaires particuliers.



(*a*) Influence du pour-cent d'Ac_2O dans AcOH : temps de réaction 6 h, 2 moles de $LiClO_4$.
(*b*) Influence de la quantité de $LiClO_4$ (moles). Ac_2O à 36 % dans AcOH. Temps de réaction : 15 h.

Les proportions d'acide acétique et du $LiClO_4$ jouent donc un rôle déterminant sur le cours de la réaction. Corriu et coll. ([5]) ont montré que les perchlorates d'alcalins dissous dans l'acide acétique provoquent un accroissement de l'acidité apparente du milieu. Cette dernière augmente avec les quantités de sels dissoutes. Nous voyons que le rendement en **6** croît avec les quantités de $LiClO_4$, atteint un maximum puis décroît. L'explication de cette décroissance serait que le milieu devenant *très acide*, on ait une polymérisation de la cétone éthylénique **4**.

Nous schématisons le mécanisme probable de cette réaction comme suit :

$$\underset{\mathbf{4}\,a}{\Phi-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=C(\Phi)CH_3} \quad \xrightleftharpoons{[H^{\oplus}]} \quad \underset{\mathbf{4}\,b}{\Phi-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-C(\Phi)=CH_2}$$

$$\Phi-C(OH)=CH-C(\Phi)=CH_2 + (CH_3CO)_2O\ (.LiClO_4) \rightleftharpoons \Phi-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\overset{\Phi}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3CO_2H + LiClO_4$$

$$\Phi-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=\overset{\Phi}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{[H^{\oplus}]} \text{sel de pyrylium (2-}\Phi\text{, 4-}\Phi\text{, 6-}CH_3\text{)} + H_2O$$

Le schéma réactionnel ci-dessus fait état uniquement de la C-acylation de **4** *b*. Nous n'excluons pas pour autant la O-acylation qui est bien connue dans ce genre de réactions. Cet aspect du processus réactionnel fera l'objet d'une étude ultérieure.

Nous avons poursuivi cette recherche en faisant varier les anions et les cations des sels. Nous avons fait réagir LiBr, LiI, $NaClO_4$, NaI.

Dans tous ces cas, nous avons obtenu le cation **3** relié à l'anion provenant du sel utilisé avec des rendements et une pureté variables des sels de pyrylium selon les conditions. Le remplacement du lithium par le sodium abaisse les rendements mais fournit des produits d'une pureté supérieure. Toutefois nous n'avons pas précisé pour toutes ces réactions les conditions optimales comme nous les avons déterminées pour le $LiClO_4$. Des essais préliminaires indiquent que chaque sel exige des conditions opératoires particulières pour atteindre le rendement optimum. Ceci concerne essentiellement les quantités molaires du sel mais vraisemblablement aussi le rapport anhydride/acide.

L'action du mélange anhydride propionique/acide propionique 1/1 sur la cétone **1** en présence de $LiClO_4$ conduit au perchlorate d'éthyl-2 diphényl-2.6 pyrylium (F 250°C).

Nous avons eu avec Mlle B. Tchoubar des discussions fructueuses sur ce travail.

(*) Séance du 27 août 1973.

(¹) (*a*) M. Simalty, J. Carretto et S. Sib, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1567. (*b*) *Bull. Soc. chim. Fr.* 1970, p. 3926.

(²) (*a*) H. Khedija, M. Simalty, H. Strzelecka et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1370. (*b*) H. Hedija, H. Strzelecka et M. Simalty, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 3545; (*c*) H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 617.

(³) (*a*) O. Dels et K. Alder, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 722. (*b*) A. T. Balaban et C. D. Nenitzescu, *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, VI, 1961, p. 269. (*c*) G. A. Olah, *Friedel-Crafts and relate Reactions*, III, 2e partie, 1964, Interscience Publishers : chap. 27; C. D. Nenitzescu et A. T. Balaban, *Aliphatic Acylation*, p. 1099. (*d*) J. Petit et L. Strzelecki, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2654. (*e*) L. Strzelecki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2667.

(⁴) Le produit **6** obtenu après ébullition prolongée en présence de quantités croissantes de $LiClO_4$ est vert foncé ou souvent noir bien qu'il contienne très peu d'impuretés. Sa température de fusion est correcte (246°) ainsi que son spectre infrarouge. L'abaissement de la température de chauffage abaisse le rendement mais donne le produit coloré en jaune.

(⁵) (*a*) R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6083. (*b*) R. Corriu, J. Guenzet et C. Raye, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1107.

(⁶) Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat n° 72.70770 de la D. G. R. S. T. avec le Groupe de Recherche n° 12 du C. N. R. S.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires de diols et de leurs diacétates à l'octène-*1. Note (*) de MM. **Bernard Maillard, Michel Cazaux** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

La présente Note décrit l'addition radicalaire à l'octène-1 des diols suivants et de leurs diacétates : éthanediol-1.2, propanediol-1.3, butanediol-2.3 et butanediol-1.4.

Dans le but de préparer le (*p*-menthène-1 yl-7) éthanediol-1.2, nous avons récemment tenté de fixer l'éthanediol-1.2 sur le β-pinène en présence de peroxyde de di-*t*-butyle (PDTB) ([1]). N'ayant pu obtenir par cette voie le diol recherché, nous avons alors voulu savoir si la non-obtention de composé d'addition était inhérente à l'alcène ou au substrat. Nous avons donc entrepris l'étude du comportement de divers diols-1.2, -1.3 et -1.4, envers une autre oléfine, l'octène-1.

Alors que ce travail était en cours ([2]), nous avons eu connaissance d'une publication de H. Diery et coll. ([3]). Ces derniers ont réalisé l'alkylation radicalaire de l'éthanediol-1.2, du butanediol-1.4 et de l'hexanediol-1.6 par des oléfines de 10 à 16 carbones; ils identifient le produit obtenu à l'alcanediol correspondant à une attaque sur le carbone porteur de la fonction hydroxyle.

Les résultats que nous décrivons dans cette Note complètent et précisent les conclusions de ces auteurs. En effet, la plupart des auteurs ([4]) qui ont étudié les additions radicalaires d'alcools aux oléfines ont affirmé que ceux-ci réagissaient par l'hydrogène géminé à l'hydroxyle. En revanche, au laboratoire, l'homolyse d'autres liaisons C—H a été mise en évidence lors de la réaction d'alcools primaires et secondaires avec le β-pinène ([5]).

Il devenait alors nécessaire d'envisager, pour un diol de formule

$$\mathrm{HO{-}\overset{|}{C}H{-}\overset{|}{C}H(-\underset{|}{\overset{|}{C}}-)_n{-}OH},$$

la possibilité de formation des composés d'addition suivants :

(I) $\mathrm{R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{|}{C}H}{-}CH(-\underset{|}{\overset{|}{C}}-)_n{-}OH}$ pour l'attaque en α de l'oxygène,

(II) $\mathrm{HO{-}\overset{|}{C}H{-}\underset{|}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}(-\underset{|}{\overset{|}{C}}-)_n{-}OH}$ pour l'attaque en β de l'oxygène.

Le tableau I décrit les compositions des diverses fractions d'addition et les rendements des réactions (par rapport à l'oléfine mise en jeu). Afin de confirmer la présence des divers diols, nous avons transformé les adduits en diacétates et hétérocycles oxygénés (α et β-diols en acétals cycliques de l'acétone, diols-1.4 en tétrahydrofurannes) et les avons identifiés par comparaison aux authenthiques en CPV.

TABLEAU I

Diol additionné (Rdt de l'addition) (*)	I_a	I_b	II_a
Éthanediol-1.2 (4 %)	90	10	–
Butanediol-2.3 (**) (5 %)	98	2	–
Propanediol-1.3 (14 %)	87	7	6
Butanediol-1.4 (27 %)	90	7	3

Les indices *a* et *b* correspondent respectivement aux produits d'addition Kharasch ($R = n\text{-}C_8H_{17}$) et anti-Kharasch ($R = CH(CH_3)—C_6H_{13}$).

(*) Conditions de la réaction : diol/oléfine/PDTB 20/1/0,2; chauffage : 6 h à 140°.

(**) Par suite de la présence de plusieurs isomères pour chaque composé d'addition, les chiffres indiqués ne correspondent qu'à une estimation (le dosage a été effectué par mesure des surface des pics obtenus en CPV).

Dans le cas des *diols biprimaires*, le rendement de l'alkylation croît avec la longueur de la chaîne carbonée, ceci vraisemblablement par suite d'une meilleure miscibilité diol-oléfine pour les diols les plus lourds.

Dans le cas du *butanediol*-2.3, bien que l'oléfine et le diol soient miscibles, on observe un faible rendement (5 %). Ce résultat peut être attribuable à l'encombrement de la liaison C—H réactive.

L'alkylation radicalaire des diols s'effectuant, dans la plupart des cas, avec un rendement médiocre, nous nous sommes proposé d'opérer indirectement en utilisant leurs diacétates.

Les additions radicalaires d'acétates d'alkyle aux oléfines ont fait l'objet de divers travaux [(6), (7)] dont il se dégage essentiellement la dualité de l'attaque sur les parties acyle et alcoxy.

Dans le cas des diacétates de diols, on peut donc penser obtenir :

— par attaque sur l'acétyle :

$$\text{(III)}\quad \overset{\bullet}{C}H_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_n-OAc \xrightarrow[\text{(2) capture d'hydrogene}]{\text{(1) olefine}} R-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_n-OAc;$$

— par attaque sur la partie alcoxy en α de l'oxygène :

$$\text{(IV)}\quad AcO-\overset{\bullet}{\underset{|}{C}}(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_{n-1}-OAc \xrightarrow[\text{(2) capture d'hydrogene}]{\text{(1) olefine}} AcO-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{|}{C}}(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_{n-1}-OAc.$$

L'attaque pouvant également avoir lieu en β, nous avons recherché les composés d'addition correspondants (V).

Les additions radicalaires sont réalisées à deux températures différentes : 90° (peroxyde de benzoyle : PB) et 160° (PDTB) afin de voir si la température influe sur la composition de la fraction d'addition.

En effet, rappelons que, pour Allen et coll. (6), le produit de monoaddition de l'acétate d'éthyle à l'octène-1 (amorçage PB) contient deux fois plus de csmposé d'addition résultant

de l'attaque de la partie éthoxy que de celui provenant de la partie acétyle. Par contre, Moulines ([7]), en étudiant l'addition radicalaire de l'acétate d'éthyle au β-pinène, amorcée par le PDTB, trouve des résultats opposés.

Les rendements de ces réactions et les compositions des fractions d'addition sont mentionnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Diol dont le diacétate a été additionné	(Rdt de la réaction) (*)	III_a	III_b	IV_a	IV_b	IV_a
Éthanediol-1.2	PDTB (21 %)	69	5	24	2	–
	PB (**) (6 %)	62	6	30	2	–
Butanediol-2.3 (***)	PDTB (19 %)	80	5	14	1	–
	PB (**) (6 %)	72	6	21	1	–
Propanediol-1.3	PDTB (21 %)	63	5	22	1	9
	PB (**) (6 %)	58	5	28	1	8
Butanediol-1.4	PDTB (23 %)	55	5	26	2	12
	PB (**) (6 %)	51	5	31	2	11

Les indices *a* et *b* correspondent respectivement aux produits d'addition Kharasch (R = n-C_8H_{17}) et anti-Kharasch (R = $CH(CH_3)$—C_6H_{13}).

(*) Conditions de la réaction : diacétate/oléfine/peroxyde 10/1/0,2; chauffage : 6 h à 140° (PDTB), 9 h à 90° (PB).

(**) La fraction d'addition contient également du phényloctane et du benzoate de n-octyle.

(***) Par suite de la présence de plusieurs isomères pour chaque composé d'addition, les chiffres indiqués ne correspondent qu'à une estimation (le dosage a été effectué par mesure des surfaces des pics obtenus en CPV),

Lorsqu'on compare les résultats obtenus avec les deux amorceurs, on note avec le PB une augmentation sensible de l'attaque sur la partie alcoxy.

Nos résultats (PB) sont en opposition avec ceux d'Allen; en effet, contrairement à ce dernier, nous obtenons environ deux fois plus d'adduit correspondant à l'attaque de la partie acyle. Avec le PDTB, nous confirmons les résultats obtenus par Moulines sur les acétates ([7]).

Si on compare les résultats obtenus à partir des diols et des diacétates (partie alcoxy), on note une forte augmentation de la proportion d'attaque en β dans ce dernier cas. Une explication de cette anomalie pourrait être un transfert radicalaire cyclique ([8]) au niveau du radical obtenu par attaque de l'acétyle selon :

```
   •CH2                    CH2
 H     \C=O             H/    \C=O
 |      |        →              |
−CH     O              −•CH     O
   \CH2/                   \CH2/
```

En conclusion, l'alkylation radicalaire des diols par une oléfine ne se révèle une méthode de synthèse intéressante que pour les diols linéaires -1.3 et -1.4, le rendement allant de 15 à 30 % (par rapport à l'oléfine mis en jeu) suivant le diol additionné.

L'addition radicalaire des diacétates de diols à des oléfines ne pourra être utilisé à des fins préparatives que dans des cas particuliers : le composé d'addition majoritaire correspond à l'attaque de la partie acétyle. De plus, avec les diacétates de butanediol-1.4 et propanediol-1.3, on observe une proportion d'attaque en β non négligeable, non signalée à notre connaissance, dans le cas de l'addition radicalaire d'esters aux alcènes.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) M. Cazaux, B. Maillard et R. Lalande, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1133.

(2) B. Maillard, *Thèse*, Bordeaux, 1971.

(3) H. Diery, S. Rittner et G. Schneider, *Tenside*, 1969, p. 316.

(4) R. A. Gregg et F. R. Mayo, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 328; V. D. Vorob'ev et G. I. Nikishin, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1966, p. 138; D. Lefort, V. O. Vorob'ev, G. V. Somov et G. I. Nikishin, *Ibid.*, 1967, p. 648.

(5) B. Paskoff, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Bordeaux, 1968; B. Paskoff, M. Cazaux et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 624.

(6) J. C. Allen, J. I. G. Cadogan et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1968.

(7) J. Moulines, *Thèse*, Bordeaux, 1967.

(8) J. Y. Nedelec, M. Gruselle et D. Lefort, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1549.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de configurations d'hydroxy-2 butanolides-4 substitués en 4, par effet de* Eu $(fod)_3$ *en RMN.* Note (*) de MM. **Daniel Plusquellec** et **Frédéric Venien**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de Eu $(fod)_3$ sur trois couples d'hydroxy-2 butanolides-4 substitués en 4 prouve que le produit d'addition se forme au niveau de l'hydroxyle. Ceci permet une attribution sans ambiguïté de la configuration de chaque isomère. Il est donc possible de discuter les effets spatiaux des substituants ce qui montre que leur utilisation comme critère de détermination de configuration semble assez aléatoire.

L'indispensable détermination de la configuration des butanolides-4 pour l'analyse de leur synthèse (1) ou pour leur utilisation (2) a toujours été trés délicate. Le critère des constantes de couplage ne peut être employé étant donné l'existence de deux conformères privilégiés (3) en équilibre rapide; les produits d'ouverture obtenus avec rétention de configuration ne peuvent être utilisés lorsque les deux centres d'asymétrie sont séparés par un méthylène. Aussi, jusqu'à présent, différents auteurs [(4), (5)] se servaient des contributions dia- et paramagnétiques des substituants, mais on sait que ces effets dépendent de nombreux facteurs et les résultats de la littérature sont trop souvent contradictoires pour que cette méthode soit employée sans réticence.

TABLEAU I

δ en 10^{-6}/TMS
(solutions molaires dans $CDCl_3$)

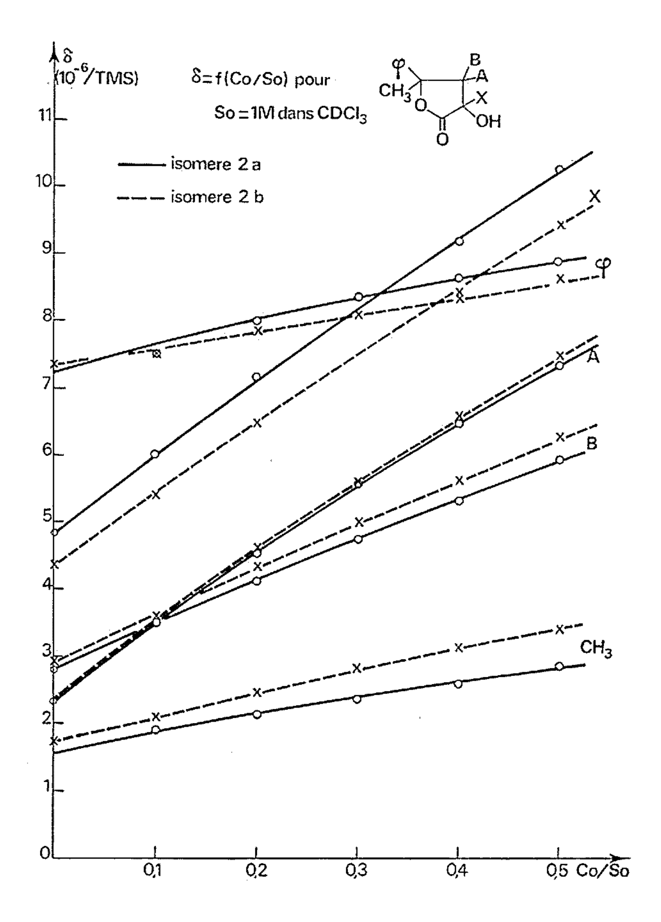
	F ou É (°C)	X	Y	A	B	CH_3	Divers	J (Hz)
* $CO_2C_2H_5$ 1a	91; $158/_3$	4,56	4,86	2,35	2,90	–	CH_2 : 4,28; CH_3 : 1,30	J_{AX} = 9; J_{AY} = 9; J_{BX} = 8,5; J_{BY} = 7
1b	$152/_3$	4,63	4,96	2,53	2,69	–	CH_2 : 4,23; CH_3 : 1,30	J_{AX} = 9,5; J_{AY} = 9; J_{BX} = 8,5; J_{BY} = 2,2
** CH_3 φ 2a	97	4,82	–	2,37	2,85	1,65	Φ : 7,30	J_{BX} = 9,5; J_{AX} = 11
2b	84	4,40	–	2,39	2,96	1,75	Φ : 7,35	J_{BX} = 11,1; J_{AX} = 8,9
*** CH_3 3a	$142/_{20}$; $132/_{10}$ (9)	4,58	4,48	1,83	2,81	1,43	–	–
3b		4,56	4,77	2,27	2,10	1,39	–	–
*** 4	$129/_6$; $133/_4$ (8)	4,60	4,30	2,35		–	–	–

(*) Spectres obtenus à 250 MHz sur « TSN 250 »; lectures au premier ordre.

(**) Spectres réalisés à 60 MHz à l'aide d'un appareil « JEOL-JNM C 60 H »; valeurs de δ obtenues par calcul.

(***) Valeurs de δ lues directement sur les spectres réalisés à 60 MHz.

Les chélates d'europium permettent maintenant d'aborder le problème avec des critères plus solides. Les hydroxy-2 butanolides-4 se prêtent particulièrement à ce traitement puisque le composé d'addition se forme préférentiellement avec le groupe hydroxy ([6]) ce qui permet la distinction des protons suivant leur position par rapport à ce groupement.



Nous avons choisi d'examiner trois couples d'isomères d'hydroxy-2 butanolides-4 et pour l'un d'entre eux la configuration a été déterminée par synthèse. Les constantes physiques de ces divers composés sont rassemblées dans le tableau I.

Les hydroxy-2 carbéthoxy-4 butanolides-4 (**1** *a* et **1** *b*) ont été synthétisés suivant le mode opératoire proposé par Ingold ([7]). La bromation de l'acide glutarique conduit à un mélange de diastéréoisomères méso et *dl* facilement séparables par extraction au chloroforme; chaque isomère est ensuite hydrolysé en acide qui se cyclise en monolactone par simple chauffage. Pour faciliter l'étude RMN les lactones acides sont estérifiées.

Notre attribution de la configuration des acides dibromoglutariques et par suite des lactones est l'inverse de celle d'Ingold. En RMN les deux protons du méthylène sont équivalents dans le mélange *dl* alors qu'ils sont différenciés dans le méso. Ce dernier conduit à la lactone *trans* (**1** *b*) et le mélange *dl* à l'isomère *cis* (**1** *a*).

Les hydroxy-2 phényl-4 butanolides-4 (**2** *a* et **2** *b*) ont été préparés par la méthode de Le Roy ([1]) en condensant l'acide glyoxylique sur l'α-méthylstyrène. Les deux isomères (44 et 56 %) ont été obtenus à l'état pur après plusieurs recristallisations dans le cyclohexane.

L'hydroxy-2 butanolide-4 ([4]) et les hydroxy-2 pentanolides-4 (**3** *a* et **3** *b*) ont été synthétisés suivant la méthode de Daremon [([8]), ([9])]. Dans le dernier cas, les isomères (**3** *a* : 54 % et **3** *b* : 46 %) ont pu être séparés par chromatographique en phase gazeuse à l'échelle préparative contrairement aux résultats annoncés dans la littérature.

Dans l'étude RMN, nous dénommons par convention les protons de la façon suivante : X est sur le carbone 2, Y sur le carbone 4; A est le proton méthylénique situé du même côté que OH par rapport au plan moyen du cycle, B est l'autre proton du carbone 3. Les effets de $Eu(fod)_3$ sont étudiés à partir de solutions chloroformiques molaires (solubilité trop faible dans CCl_4). Les résultats montrent clairement que le composé d'addition se forme par association du complexe avec l'hydroxyle.

Les déplacements chimiques induits pour $C_0/S_0 = 0,5$ sont rassemblés dans le tableau II, et dans la figure nous donnons un exemple des droites $\delta = f(C_0/S_0)$ obtenues

TABLEAU II

Déplacements chimiques induits $\Delta\delta$ *pour* $C_0/S_0 = 0,5$

	$\Delta\delta$ en 10^{-6}						Attribution
	X	Y	A	B	CH_3	Divers	de la configuration
1 *a*.....	4,88	2,28	3,95	2,14	–	CH_2 : 0,94; CH_3 : 0,53	*cis*
1 *b*.....	4,66	2,80	4,80	3,70	–	CH_2 : 0,85; CH_3 : 0,25	*trans*
2 *a*.....	5,45	–	4,98	3,10	1,24	$\Delta\delta\Phi$: 1,60 (*)	OH en *trans* de CH_3
2 *b*.....	5,05	–	5,15	3,34	1,67	$\Delta\delta\Phi$: 1,30 (*)	OH en *cis* de CH_3
3 *a*.....	5,30	1,89	3,91	2,64	1,23	–	*cis*
3 *b*.....	5,26	2,24	4,05	2,41	1,09	–	*trans*
4.......	6,52	2,70	4,95	3,40	–	–	–

(*) $\Delta\delta\Phi$ représente les déplacements chimiques induits dus aux protons situés en ortho de la substitution.

pour un couple d'isomères. On constate que les divers protons de la molécule sont très nettement différenciés par l'effet du complexe; étant donné le mécanisme de pseudo-contact généralement admis dans la formation des composés d'addition, les protons vont se distinguer par leur distance au groupe hydroxyle. Ceci permet d'une part l'attribution des protons aux signaux correspondants et d'autre part de déterminer la configuration des isomères qui se distinguent par les déplacement induits sur les protons Y ou sur les substituants du carbone 4. Les effets naturellement plus faibles sur les CH_3 que sur les Y sont du même ordre que ceux observés pour les phényles des produits **2**; il est d'ailleurs intéressant de noter que dans ce cas, le signal des aromatiques se scinde en deux massifs, le plus déblindé dans l'isomère **2** *a* subit un effet identique au CH_3 dans **2** *b* et réciproquement. Les résultats ainsi obtenus sont conformes à la configuration du couple **1** déterminée par synthèse.

Les configurations étant attribuées sans ambiguïté, il est désormais possible de discuter de l'effet d'espace des substituants. Savostianoff ([4]) avait postulé que la plupart des substituants blindaient les protons vicinaux situés en *cis* par rapport à eux et avait utilisé cette hypothèse pour déterminer la configuration de nombreuses lactones. La comparaison

de nos divers couples de configuration désormais connue montre qu'il faut être bien plus prudent en particulier à cause de l'équilibre entre les deux conformères privilégiés ([3]).

Dans tous les cas, on observe un proton Y sensiblement déblindé en *cis* du OH. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de Savostianoff.

De même le proton A apparaît toujours vers les champs forts par rapport à B. Ceci prouve bien l'effet diamagnétique du OH sur les protons vicinaux. On retrouve ce même effet pour le méthyle avec les composés **2** et **3**. Cependant, l'effet du CH_3 est négligeable sur les protons X. Les mêmes conclusions peuvent être déduites pour le groupe $CO_2C_2H_5$ bien que son effet de déblindage en **1-3** *cis* soit plus net.

Le cas du phényle est beaucoup plus complexe : dans le composé **2** *b*, le proton X situé du même côté que le noyau aromatique par rapport au plan moyen du cyle est fortement blindé; dans l'isomère **2** *a* il est par contre déblindé.

La comparaison des couples **2** et **3** montre que le phényle déblinde fortement le proton vicinal *trans* alors qu'il ne blinde que très légèrement le proton *cis*.

En conclusion, notre étude montre que l'action des complexes d'europium sur les hydroxylactones constitue une méthode simple et rapide de détermination des configurations à la condition de disposer du couple d'isomères. De plus, elle nous a permis de confirmer l'effet des substituants sur les protons voisins. Elle montre aussi qu'une généralisation peut être dangereuse et que les effets peuvent être complètement inversés suivant la position spatiale des groupements.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) P. Le Roy, *Thèses*, Rennes, série B, n° 25, 1968.
(2) D. Plusquellec, *Thèse 3e cycle*, Rennes, série B, n° 215, 1972.
(3) J. B. Lowry et N. V. Riggs, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2911.
(4) D. Savostianoff et M. Pfau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4162.
(5) M. Klaren de Witt, D. J. Frost et J. P. Nard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90, 1971, p. 1207.
(6) F. Lefèvre et M. L. Martin, *O. M. R.*, 4, 1972, p. 737.
(7) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 305.
(8) C. Daremon et R. Rambaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 294.
(9) C. Daremon, R. Rambaud et M. Verniette, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1273.

Service des Recherches,
École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de diméthyl-*1.1 *alcoyl-*2 *pipéridiniums.* Note (*) de MM. **Bruno Hasiak** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des produits de la décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de N-diméthyl α-alcoyl pipéridiniums montre que l'hydrogène fixé sur le carbone 3 est le plus facilement éliminé.

Nous avons réétudié en 1967 ([1]) la décomposition thermique de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 propyl-2 pipéridinium (I B); nous avons identifié et dosé soigneusement les différents produits de la réaction. Celle-ci consiste en une élimination due à l'attaque nucléophile par l'ion hydroxyde de l'un des hydrogènes en 3, 5 ou 1″, ou en une substitution nucléophile d'un carbone 1′ d'un radical méthyle.

(I) : cycle pipéridinium numéroté 1 à 6 ; $\overset{+}{N}_1$ portant $1'(CH_3)_2$; en 2 : $\overset{1''}{CH_2}-R$; HO^-

A $R = CH_3$; B $R = C_2H_5$; C $R = nC_3H_7$

II = $R-CH_2-CH{=}CH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$; III = $R-CH_2-CH(N(CH_3)_2)-(CH_2)_2-CH{=}CH_2$

IV = $R-CH{=}CH-(CH_2)_4-N(CH_3)_2$; V = pipéridine N–CH_3, 2-CH_2-R

Nous avons montré que le produit principal de la réaction (tableau) était le diméthylamino-1 octène-4 (II B) résultant de l'élimination de l'hydrogène équatorial en 3; les produits secondaires, qui résultent d'une attaque nucléophile par ^-OH sur un hydrogène en 5 ou en 1″ ou encore sur un carbone 1′, sont : le diméthylamino-4 octène-7 (III B), le diméthylamino-1 octène-5 (IV B) et la méthyl-1 propyl-2 pipéridine (V B).

TABLEAU

Pyrolyse d'hydroxydes de N-*diméthyl* α-*alcoylpipéridiniums*

Base	Rdt %	Composition du pyrolysat (en moles %)			
I A	91,3	II A 46,5;	III A 30;	IV A 21,5;	V A 2
I B	90	II B 53,5;	III B 23;	IV B 15,3;	V B 8,2
I C	93	II C 41 ;	III C 34;	IV C 22 ;	V C 3

D'autres auteurs ont publié en 1971 ([2]) une étude de la pyrolyse d'hydroxydes de N-diméthylpipéridiniums diversement substitués, notamment en α. Ils ne semblent pas avoir eu connaissance de notre travail, car ils attribuent sans commentaires au pyrolysat de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 propyl-2 pipéridinium (I B) une composition différente

de celle que nous avions signalée antérieurement. Le désaccord provient peut-être de la température de pyrolyse; ils ([2]) opèrent à 180-200° alors que, pour ces réactions faciles, nous effectuons la décomposition à 100-130° en ajustant la pression pour distiller immédiatement les produits formés. Les résultats que nous avons obtenus, par pyrolyse des hydroxydes de N-diméthyl α-éthyl (I A) ou α-butyl (I C) pipéridiniums (tableau), confirment que l'attaque par ^{-}OH s'effectue préférentiellement en 3, sur l'hydrogène équatorial en β du côté le plus substitué de l'hétérocycle.

Les analyses ont été effectuées par CPV en utilisant comme phase fixe un mélange de « Carbowax 20 M » (15 %) et de potasse (5 %). Le diméthylamino-1 heptène-4 (II A) et le diméthylamino-1 nonène-4 (II C) obtenus par pyrolyse des hydroxydes de pipéridiniums sont les formes *trans*. Le diméthylamino-1 heptène-5 (IV A) est un mélange de forme *trans* (12,2 % du pyrolysat) et de forme *cis* (9,3 %). Ces deux formes sont mal séparées en CPV; l'analyse a nécessité la comparaison avec des mélanges de composition connue; ces mélanges ont été préparés à partir des stéréoiosmères résultant de l'hydrogénation du diméthylamino-1 heptyne-5 ([3]) par Na/NH_3 (dérivé *trans*) ou par le palladium de Lindlar (forme *cis*). Les diméthylamino-1 nonène-4 (II C) et diméthylamino-1 nonène-5 (IV C) sont tous deux *trans*, comme en témoigne la raie intense en infrarouge à 965 cm^{-1} et l'absence de vibration de déformation dans la région 700-730 cm^{-1}. Nous n'avons pu les différencier par CPV sur différentes phases fixes; ils ont mêmes spectres infrarouges et mêmes spectres RMN. Nous les avons identifiés et dosés par spectrographie de masse, par comparaison avec les corps purs que nous avons synthétisés et avec un mélange de composition connue.

Nous avons réexaminé le produit de la pyrolyse du chlorure de I A ([4]). Le pyrolysat, obtenu avec un rendement de 86,4 %, contient 96,2 % de V A, 1,8 % de II A (forme *trans*), 2 % de IV A; nous n'avons pu mettre en évidence la formation de III A qui résulterait d'une attaque nucléophile sur un hydrogène en 5. La pyrolyse du bromure de I C vers 230° fournit un résultat semblable; le distillat (76,4 %) est constitué de 97 % de V C et de 3 % d'un mélange de II C et de IV C exempt de III C.

Pyrolyse d'acétates de I. — Par pyrolyse des acétates de I B et de I C nous n'avons pas obtenu l'amine III de la réaction par élimination d'un hydrogène en 5; les autres produits (II et IV) des réactions par élimination sont présents en faibles quantités. Les réactions par substitution fournissent surtout V, comme on pouvait le prévoir pour une substitution d'un diméthylammonium quaternaire par un ion acétique qui est peu nucléophile. Nous avons également isolé de faibles quantités des esters acétiques des diméthylamino-1 alcanols-5 et diméthylamino-5 alcanols-1. La formation de ces esters prouve que les réactions par substitution de I à l'aide de l'anion acétique, si elles se produisent généralement par l'attaque d'un méthyle en 1′, peuvent également s'effectuer par substitution des carbones 2 et 6 que leur encombrement défavorise.

Le traitement du pyrolysat d'un acétate de pipéridinium nécessite la mise en liberté des bases qui se trouvent en partie sous forme d'acétates; au cours de cette réaction les esters acétiques sont partiellement saponifiés, c'est pourquoi les esters acétiques d'aminoalcools ont été dosés et identifiés à l'état d'aminoalcools.

L'acétate de I B pyrolysé vers 180° sous 240 mm a donné 85,5 % de produits distillables constitués de : 2,5 % de II B, 2,2 % de IV B, 92,8 % de V B, 0,6 % d'ester acétique du diméthylamino-1 octanol-5, 1,9 % d'ester acétique du diméthylamino-5 octanol-1.

Par pyrolyse de l'acétate de I C dans les mêmes conditions on obtient (Rdt 90,5 %) un distillat constitué de : 3 % d'un mélange de II C et IV C exempt de III C, 93 % de V C, 0,8 % d'ester acétique du diméthylamino-1 nonanol-5 et 3,2 % d'ester acétique du diméthylamino-5 nonanol-1.

Ces résultats nous ont conduits à réexaminer la fraction amine éthylénique du pyrolysat de l'acétate de triéthyl-1.1.2 pipéridinium. L'un de nous ([5]) avait isolé cette fraction qui représente 19 % du distillat obtenu avec un rendement de 88,5 %; il l'avait considérée comme constituée de diéthylamino-1 heptène-5. En réalité la CPV sur carbowax-potasse, par comparaison avec les corps purs, permet de lui attribuer la composition suivante : diéthylamino-1 heptène-4 forme *trans* 48 %; diéthylamino-1 heptène-5 forme *trans* 28 %; diéthylamino-1 heptène-5 forme *cis* 24 %.

En résumé les transformations par élimination d'un N-diméthyl α-alkylpipéridinium sous l'action de l'ion hydroxyde s'effectuent par élimination d'un hydrogène en β par rapport à l'azote de préférence en 3, puis en 5 et enfin sur la chaîne latérale. Les acétates et halogénures de ces pipéridiniums n'ont pas fourni d'amine éthylénique par élimination d'un hydrogène du carbone 5.

Les résultats expérimentaux et la description des produits synthétisés pour cette étude seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) C. Glacet et B. Hasiak, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1988.
([2]) Eitaro Kitatsuji, Takuro Hirata, Eiichi Yoshii et Takeo Iida, *Yakugaku Zasshi*, 91, 1971, p. 713-720.
([3]) R. Epstein, M. Olomucki et I. Marszak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 952.
([4]) A. Gaumeton et C. Glacet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.
([5]) C. Glacet et A. Gaumeton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1425.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité nucléophile des magnésiens carbonylés : attaques cinétiques axiales sur des cétones cycliques anancomères et fixations régiospécifiques sur des α-énones.* Note (*) de M. **Jacques Bertrand**, Mme **Liliane Gorrichon-Guigon**, MM. **Yahia Koudsi**, **Marcel Perry** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Henri Normant.

En utilisant comme nucléophiles des dérivés magnésiens d'esters ou de cétones, on observe, suivant les conditions expérimentales choisies :

— sur les cétones cycliques anancomères soit des attaques équatoriales stéréospécifiques, soit des attaques axiales beaucoup plus importantes qu'avec les réactifs de Grignard;

— sur les α-énones des fixations régiospécifiques en 1-2 ou en 1-4.

L'énolisation de cétones ou d'esters convenablement choisis par des réactifs de Grignard mixtes ou symétriques permet l'obtention d'entités nucléophiles de formule générale (I) :

[Z – C(=O) ⋯ CH (R)] MgY ou [Z – C(=O) ⋯ CH (R)]

Y = halogène, alkyle, aryle, alcoxyle

I

Z = alkyle, aryle ou alcoxyle

Dans la littérature ces dérivés sont généralement considérés comme des espèces O-métallées mixtes « simples » : énolates (II) ([1]). Mais ils sont également susceptibles d'exister sous forme C-métallée mixte « simple » (III) et à l'état d'entités « doubles » (IV) : symétriques O- ou C-métallées ou dissymétrique O- et C-métallée. Ces diverses espèces se trouvent éventuellement en équilibre de Schlenk. Enfin en milieu très polaire comme le HMPT on peut avoir affaire à l'ion carbéniate-énolate (V).

Z–C(OMgY)=CH(R) (II) Z–C(=O)–CH(R)(MgY) (III) [Z–C(⋯O)⋯C(R)(H)–]$_2$ Mg (IV) [Z–C(⋯O)⋯C(R)(H)]$^-$, YMg$^+$ (V)

Les facteurs structuraux et opératoires qui déterminent l'existence et l'importance relative de ces diverses entités seront exposés ailleurs.

Les réactifs (I) se fixent sur les cétones saturées pour donner des β-hydroxycétones (esters) [([1]), ([2])] et sur les α-énones (VI) pour conduire aux β-hydroxycétones (esters) éthyléniques (VII) (attaque 1-2) et/ou aux dicétones (céto-esters) 1,5 (VIII) (attaque 1-4) [([3]), ([4])].

R'–CH=CH–CO–R'' (VI) R'–CH=CH–C(R'')(OH)–C(R)(H)–CO–Z (VII) R'–CH(CH(R)–CO–Z)–CH$_2$–CO–R'' (VIII)

Nous nous sommes intéressés à deux aspects particuliers de ces réactions : la stéréosélectivité d'attaque sur des cétones cycliques anancomères et la régiosélectivité d'addition sur la trans chalcone (VI, R′ = R″ = Ph).

1. STÉRÉOSÉLECTIVITÉ D'ATTAQUE SUR DES CÉTONES CYCLIQUES ANANCOMÈRES. — *a. Dérivés d'esters* (I, Y = Cl, Z = O *t* Bu, R = H ou Me). — Si dans l'ether — comme nous l'avions signalé précédemment [(5), (6)] — la réaction est pratiquement stéréospécifique et conduit à des β-hydroxyesters à OH axial, (IX_a) (7), dans le HMPT on observe une stéréochimie très différente (*cf.* tableau I) : on obtient des quantités importantes d'hydroxyesters à OH équatorial (X_a).

OH CH — CO — Z R (IX)

R CH — CO — Z OH (X)

(*a*) Z = O *t* Bu, (*b*) Z = *t* Bu.

TABLEAU I

Action de 2 moles *de* I (Y = Cl, Z = O *t* Bu) *sur* 1 mole *de cétone cyclique à température ordinaire*

Cétone	Solvant	R	Rdt (%)	% Hydroxyester sous contrôle cinétique (8) (IX_a)	(X_a)
t Bu-4 cyclohexanone	(1) Et_2O	H	70	96	4 (5)
	(2) HMPT	H	55	19	81
	(3) Et_2O	Me	10	93	7
	(4) HMPT	Me	50	50	50
Triméthyl-3.3.5 cyclohexanone	(5) Et_2O	H	90	100	0 (6)
	(6) HMPT	H	56	64	36

Un résultat identique à celui de l'essai 2 a été signalé par Pansard et Gaudemar (9) à partir d'un organozincique ($BrZnCH_2COO$ *t* Bu) dans le mélange « méthylal + DMSO ». Néanmoins avec les zinciques le phénomène d'attaque axiale n'est pas général (10).

b. Dérivés de cétones (I, Y = X ou [Z—C(=O)⋯CH (R)], Z = *t* Bu, R = H ou Me). — Le changement dans l'orientation de l'attaque est déjà observé dans l'éther, en modifiant l'agent énolisant (*cf.* tableau II). L'étude des effets de solvant est en cours.

Avec les dérivés magnésiens d'esters et de cétones nous avons donc mis en évidence des attaques axiales importantes. Pour la *t* Bu-4 cyclohexanone on en observe jusqu'à 80 % ; les seuls résultats comparables sont ceux d'Ashby et coll. d'une part [(11), (12)], Namy

TABLEAU II

Action de 2 moles *de* I (Z = *t* Bu) *sur une mole de cétone cyclique à température ordinaire dans l'éther*

Cétone	Agent énolisant	Y	R	Rdt (%)	% β-cétol sous contrôle cinétique (IX$_b$)	(X$_b$)
t Bu-4 cyclohexanone.........	*i* PrMgBr	Br	Me	95	98	2
	i PrMgCl	Cl	»	80	87	13
	(*i* Pr)$_2$Mg	*t* Bu—C⋯CH (Me) ⋮ O	»	70	48	52
Triméthyl-3.3.5 cyclohexanone.	(triméthyl-2.4.6 phényl)—MgBr	Br	H	80	98	2
	(*i* Pr)$_2$Mg	*t* Bu—C⋯CH$_2$ ⋮ O	»	40	48	52

d'autre part ([13]) qui signalent 90 % d'attaque axiale par Me_3Al dans le benzène, lorsque le rapport organométallique/cétone = 2. A notre connaissance sur la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone on n'a jamais signalé de fixation axiale d'un Grignard supérieure à 4 % [([6]), ([14])], alors que nous en obtenons de 36 à 52 %. Les interprétations actuellement proposées ([15]) pour rendre compte de la stéréochimie des additions nucléophiles sur les cétones cycliques ne permettent pas d'expliquer nos résultats.

TABLEAU III

Action de 2 moles *de* I *sur une mole de* trans-*chalcone à température ordinaire dans l'éther*

Agent énolisant	Y	Z	R	VII % (α)	VIII % (α)
i PrMgBr.....	Br	*t* Bu	H	100	0
(*i* Pr)$_2$Mg.....	*t* Bu—C⋯CH$_2$ ⋮ O	»	»	0	100
i PrMgBr.....	Br	*t* Bu	Me	60 (β), (γ)	40 (β), (γ)
(*i* Pr)$_2$Mg.....	*t* Bu—C⋯CH (Me) ⋮ O	»	»	0	100 (γ)
i PrMgBr.....	Br	*i* Bu	*i* Pr	0	100 (γ)
(*i* Pr)$_2$Mg.....	*i* Bu—C⋯CH (*i* Pr) ⋮ O	»	»	0	100 (γ)

(α) Le rendement global en (VII)+(VIII) dépasse toujours 95 % par rapport à l'énone.

(β) Pourcentages établis 5 mn après la mise en contact des réactifs. Des évolutions ultérieures en fonction du temps interviennent.

(γ) Les rapports érythro-thréo ont été déterminés.

Ces résultats seront développés dans d'autres publications.

2. Régiosélectivité de fixation des dérivés de cétones (I, Z = *t* Bu ou *i* Bu, R = H, Me, ou *i* Pr) sur la *trans*-chalcone. — Dans l'éther elle dépend à la fois de la nature de l'agent énolisant et de celle de R. Les résultats figurent dans le tableau III qui montre qu'en faisant varier Y on peut obtenir sélectivement ou spécifiquement les produits d'addition en 1-2 ou en 1-4, sauf quand R = *i* Pr où dans tous les cas il se forme seulement la δ-dicétone (VIII).

Les exemples rapportés ici constituent des prises de date destinées à souligner les vastes possibilités synthétiques offertes par les magnésiens carbonylés. On peut penser que la structure O- ou C-métallée du nucléophile impliqué détermine aussi bien l'orientation de l'attaque sur les cétones cycliques anancomères que la régio- et la stéréosélectivité de fixation sur les α-énones. Nous nous efforçons d'établir une corrélation entre nos résultats et les « duretés » relatives des diverses espèces nucléophiles envisagées ([16]).

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi et H. D. Olmstead, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3310 et références citées.

([2]) L. Gorrichon-Guigon, *Thèse Docteur ès-sciences*, Toulouse, 1973, C. N. R. S. A. O. 8291, et références citées.

([3]) Y. Maroni-Barnaud, L. Gorrichon-Guigon, P. Maroni et J. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2243, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3128.

([4]) L. Gorrichon-Guigon, Y. Maroni-Barnaud et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 128 et 1412; 1972; p. 4187, 1973, p. 263.

([5]) M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2372, 3574 et 3581.

([6]) M. Perry, Y. Maroni-Barnaud, J. C. Richer et D. Charras, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1970, p. 3981.

([7]) Sauf avec la (+)-pulégone pour laquelle un effet stéréoélectronique entraîne une attaque axiale complète.

([8]) Il n'y a aucune évolution des pourcentages de diastéréoisomères en fonction du temps : remis en milieu magnésien les hydroxyesters ne s'équilibrent pas.

([9]) J. Pansard et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 159.

([10]) M. Perry et Y. Maroni-Barnaud, Observations non publiées.

([11]) E. C. Ashby et S. H. Yu, *Chem. Commun.*, 1971, p. 351.

([12]) E. C. Ashby, S. H. Yu et P. V. Roling, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 1918.

([13]) J. L. Namy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1334.

([14]) S. R. Landor, P. W. O'Connor, A. R. Tatchell et I. Blair, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1973, p. 473.

([15]) M. Cherest et H. Felkin, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 383 et références citées.

([16]) En collaboration avec Mme J. Seyden-Penne (G. R. 12, Thiais) et M. Nguyen Trong Anh (Université de Paris-Sud, Orsay).

Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 13,
associée à l'Université Paul Sabatier,
Laboratoire de Synthèse et physicochimie organique,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alkylphényl et d'alkylcyclohexylcétones.* Note (*) de Mlle **Eliane Torreilles**, MM. **Charles Monpetit**, **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Les synthèses d'un certain nombre de cétones tétrasubstituées en α du groupement carbonyle sont décrites. Les résultats sont interprétés à partir des graphes de ces composés.

Afin de rendre compte des difficultés et des rendements des synthèses des cétones **1** à **4** nous avons utilisé un système de description topologique (1).

$$(R_1)(R_2)(R_3)C-C(=O)-R_4 \quad \begin{cases} \mathbf{1}: & R_1, R_2, R_3 = \text{alkyl}; \quad R_4 = \text{phényl}; \\ \mathbf{2}: & R_1, R_2, R_3 = \text{alkyl}; \quad R_4 = \text{cyclohexyl}; \\ \mathbf{3}: & R_1, R_2, R_4 = \text{alkyl}; \quad R_3 = \text{phényl}; \\ \mathbf{4}: & R_1, R_2, R_4 = \text{alkyl}; \quad R_3 = \text{cyclohexyl}. \end{cases}$$

La *voie a* consiste à alkyler 5. Les conditions opératoires sont réunies dans le tableau.

$$(R_1)(R_2)CH-CO-C_6H_5 \xrightarrow[\text{(2) } R_3X/\text{Solvant/temps de reaction } \beta]{\text{(1) } NH_2Na/\text{Solvant/temps de reaction } \alpha} \mathbf{1}$$

A la lecture du tableau nous constatons qu'au fur et à mesure que les nœuds du graphe (1) des composés **5**, représentés ci-dessous, sont occupés, le temps de réaction α croît. Le rendement de la réaction globale reste excellent tant que les positions A et B_{i1} du premier environnement limité E_B^1 sont seules occupées dans le composé de départ ainsi que dans le produit formé. Ceci est encore vrai lorsque dans ce dernier, le nœud A_1 de l'environnement limité E_B^1 est créé par alkylation [c'est le cas de la formation de F_1 (3 300*) (1 000)]. Par contre nous notons de moins bons résultats au fur et à mesure qu'interviennent les positions B_{i2} dans **5** ou qu'elles sont créées dans les dérivés **1**.

Graphe des composés 5

Graphe des composés 1

Les cétones **3** avec $R_3 = CH_3$, C_2H_5 sont obtenues par alkylation selon Rising (2) (*voie b*) des cétones **6** ($R_3 = CH_3$, $R_1 = CH_3$ ou C_2H_5) (7).

$$\underset{\mathbf{6}}{(C_6H_5)(R_1)CH-CO-R_3} \xrightarrow[\text{voie } b]{R_2I/NH_2Na} \mathbf{3} \xleftarrow[\text{voie } c]{R_3MgX} \underset{\mathbf{7}}{N\equiv C-C(R_1)(R_2)C_6H_5}$$

TABLEAU I

Synthèse des cétones 1 et 3

Cétones	R_1	R_2	R_3	DEL(×)	Mode de synthèse	Solvant	Temps α	et β Heures	E' °C/mm Hg	Rdt %	Réf(×)
1	Me	Me	Me	F_1 (3000)	a	benzène	2 1/2	2 1/2	110/17	85	(7)
					c	benzène	17			80	
	Me	Me	Et	F_1 (3100)	a	benzène	3	3	122/17		(8)
	Me	Et	Et	F_1 (3200)	a	toluène	3	3	110/1,5	80	(9)
	Et	Et	Et	F_1 (3300)	a	toluène	4	3	105/3	75	(10)
	Me	Me	nPr	F_1 (3100*)(1000)	a	benzène	3	3	117/3	80	
	Me	Et	nPr	F_1 (3200*)(1000)	a	toluène	4	3			
	Et	Et	nPr	F_1 (3300*)(1000)	a	toluène	4	4	95/2,5	80	
	Me	Me	iPr	F_1 (3110)	a	benzène	3	4	110/3	50	
	Me	Et	iPr	F_1 (3210)	a	toluène	3	4	115/2,5	50	
	Et	Et	iPr	F_1 (3310)	a	toluène	4	4	130/3	47	
	iPr	iPr	Me	F_1 (3220)	a	toluène	5	4	85/3	40	
	iPr	iPr	iPr	F_1 (3330)	a	toluène	6	4	105/1	30	
3	Me	Me	Me	F_2 $(2000)_1$ $(0000)_2$	b	benzène	3	2 1/2	70/17	75	(7)
	Me	Et	Me	F_2 $(2100)_1$ $(0000)_2$	b	benzène	3	3	120/10	75	(8)
	Et	Et	Et	F_2 $(2200)_1$ $(1000)_2$	b	benzène	3	3	130/17	75	(10)
3	Me	Me	Me	F_2 $(2000)_1$ $(0000)_2$	c	benzène	15		70/17	80	
	Me	Me	Et	F_2 $(2000)_1$ $(1000)_2$	c	benzène	17		90/17	80	
	Me	Me	iPr	F_2 $(2000)_1$ $(2000)_2$	c	toluène	18		85/0,3	40	(11)
	Me	Me	nPr	F_2 $(2000)_1$ $(1100)_2$	c	toluène	18		76/0,1	75	
	Et	Et	Me	F_2 $(2200)_1$ $(0000)_2$	c	benzène	17		110-115/2	80	
	Et	Et	Et	F_2 $(2200)_1$ $(1000)_2$	c	benzène	17		130/17	70	
	Et	Et	iPr	F_2 $(2200)_1$ $(2000)_2$	c	toluène	24		95/2	20	
	Et	Et	nPr	F_2 $(2200)_1$ $(1100)_2$	c	toluène	18		86/0,2	70-75	
	Et	Me	Me	F_2 $(2100)_1$ $(0000)_2$	c	benzène	17		120/10	80	
	Et	Me	Et	F_2 $(2100)_1$ $(1000)_2$	c	benzène	17		130/6	80	
	Et	Me	iPr	F_2 $(2100)_1$ $(2000)_2$	c	toluène	24		115-117/5	30	
	Et	Me	nPr	F_2 $(2100)_1$ $(1100)_2$	c	toluène	18		96-97/2		
	Me	iPr	Me	F_2 $(2110)_1$ $(0000)_2$	c	toluène	18		118/17	60	
	Me	iPr	Et	F_2 $(2110)_1$ $(1000)_2$	c	toluène	18		130-135/17	60	
3	Me	nPr	Me	F_2 $((2100^*)(1000))_1$ $(0000)_2$	d	benzène	2		125/17	80	
	Me	nPr	Et	F_2 $((2100^*)(1000))_1$ $(1000)_2$	d	benzène	2		137-140/17	80	

(×) DEL = descripteur d'environnement limité (8), les foyers F_1 et F_2 respectivement des cétones 1 et 3 sont décrits dans le texte.
Réf = référence des cétones déjà décrites dans la littérature.

La méthode C nécessite la synthèse préalable des composés **7** obtenus par alkylation du phénylacétonitrile ([3]) qui s'effectue directement par la méthode de Blondeau ([3]) lorsque $R_1 = R_2$. Dans le cas $R_1 \neq R_2$ cette réaction s'effectue en deux étapes. Tout d'abord une première monoalkylation (par le radical R_1 ou R_2 le plus volumineux) est

réalisée en utilisant comme entité de départ le phénylcétonitrile monocarbonaté ([4]), puis le monoalkylphénylacétonitrile résultant est alkylé ([2]) à son tour par l'autre groupement. L'action de l'organomagnésien convenable sur les nitriles **7** ainsi obtenus conduit aux cétones **3** dérivées. Pour toute la série des composés **3** ainsi préparés nous constatons que le rendement de cette dernière opération est bon lorsque la cétone **3** est telle que l'environnement ([1]) est à son origine de développement C_2, (ε_2) se limite aux positions A_1 et B_1 et ceci quelle que soit la nature de son environnement $(E_B^1)_1$ lié à son origine de développement C_1. Le foyer que nous avons choisi pour ces entités **3** est

$$F_2 : C_6H_5 - C_1 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_2$$

et leur graphe s'écrit alors :

$$A_1 - B_{11} - A_1,\ B_{12} - A_1,\ B_{21} - A_2,\ B_{31} - A_3 \;\; (\varepsilon)_1 \quad F_2 \quad A_2,\ A_1 - B_{11} \;\; (\varepsilon)_2$$

Par contre le rendement diminue lorsque $(\varepsilon)_2$ s'étend jusqu'à la position A_2 quel que soit $(\varepsilon)_1$. Enfin la *voie d*, permet d'isoler les cétones **3** avec ($R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = n$-propyl) et ($R_1 = CH_3$, $R_2 = n$-propyl, $R_3 = C_2H_5$) par action de l'organocadmien ($(R_2)_2Cd$) sur le chlorure d'acide convenable, lui-même préparé à partir de l'acide **8** par carbonatation du dérivé métallique de l'éther **9** ([5]).

$$\underset{\mathbf{9}}{(R_1)(R_2)(C_6H_5)C-O-CH_3} \xrightarrow[CO_2]{K^+/Na^+} \underset{\mathbf{8}}{(R_1)(R_2)(C_6H_5)C-CO_2H} \xrightarrow[Cd(R_3)_2]{} \mathbf{3}$$

voie d

Enfin les cétones **2** et **4** ont été obtenues par réduction sélective du noyau aromatique des entités **1** et **3** en présence de rhodium sur alumine ([6]) (18 h à 40° sous une pression de 5 bars).

La pureté des composés **1**, **2**, **3** et **4** a été vérifié par microanalyse et par chromatographie en phase gazeuse et par les méthodes spectroscopiques courantes.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) J. E. Dubois et H, Vieillard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 913.
(2) M. M. Rising et T. W. Zee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 541.
(3) J. Blondeau, *Annales de Chimie*, (10), 2, p. 13.
(4) R. Delaby, P. Reynaud et F. Lily, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 866.
(5) E. S. Wallis et P. I. Bowman, *J. Org. Chem.*, 1, 1936, p. 383.
(6) J. H. Stocker, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3593.
(7) C. M. Suter et A. W. Weston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 533.
(8) A. E. Favorsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1936, p. 239.
(9) P. J. Kohbrenner et C. Schuerch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6067.
(10) E. Zalesskaya, *Zh. Obsch. Khim.*, 30, 1960, p. 2166.
(11) R. Gencarelli, H. Abajian, P. Irving et S. Mac Kenzic, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2673.

Laboratoire de Chimie Organique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
Place Eugène Bataillon,
34000 *Montpellier.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Résonance électronique des phosphates naturels du Maroc.* Note (*) de MM. **Mohamed Ferhat** et **Driss Sayah**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie la RPE de phosphates du gisement de Youssoufia (Maroc). Les spectres de RPE permettent d'identifier certains éléments qui se trouvent à l'état d'inclusions.

Dans le cadre d'études des phosphates naturels du Maroc, par différentes méthodes de Chimie physique, nous avons entrepris la systématisation de leur étude par RPE.

Les phosphates renferment de nombreux métaux dont certains ions peuvent donner des spectres de RPE caractéristiques qui servent à les identifier et à les doser. Les études sont faites à l'aide d'un spectromètre RPE fonctionnant à une fréquence $\nu = 9\,300$ MHz. On enregistre la dérivée des raies de résonance.

La figure reproduit une partie du spectre de RPE d'un phosphate (gisement de Youssoufia) traité par HCl concentré et séché à 100°C. Cette contribution au spectre se trouve aussi sur le phosphate naturel non traité par HCl. On peut attribuer cette résonance soit au vanadium V^{4+} soit au titane Ti^{3+} qui possèdent un spin nucléaire 7/2. Mais le titane Ti^{3+} ne possède de raies de RPE facilement observables qu'à très basse température.

Considérons le cas de l'ion V^{4+} dispersé dans une poudre. L'état électronique est $S = 1/2$, $3\,d^1$. Écrivons l'hamiltonien

$$\mathscr{H} = g\beta\mathbf{H}.\mathbf{S}+\mathrm{A}\,\mathbf{I}.\mathbf{S}.$$

Le spectre est dû à la superposition des spectres de cristallites orientées au hasard. Admettons que l'environnement de chaque ion V^{4+} ait une symétrie voisine de la symétrie de révolution, le profil du spectre est donné par la relation

$$\frac{dn}{d\mathrm{H}} = \sum_{m_1=-7/2}^{+7/2} \frac{g_\perp+(g_{||}-g_\perp)\mathrm{X}}{[(g_{||}-g_\perp)\beta\mathrm{H}+(\mathrm{A}_{||}-\mathrm{A}_\perp)m_1]\sqrt{\mathrm{X}}},$$

$$\mathrm{X} = \frac{h\nu-g_\perp\beta\mathrm{H}-\mathrm{A}_\perp m_1}{(g_{||}-g_\perp)\mathrm{H}\beta+(\mathrm{A}_{||}-\mathrm{A}_\perp)m_1};$$

$g_{||}$ et $g_\perp$ sont les deux composantes principales du tenseur g;
$\mathrm{A}_{||}$ et $\mathrm{A}_\perp$ sont les deux composantes principales du tenseur d'interaction hyperfine;
m_1 est le nombre Zeeman nucléaire.

Considérons d'abord les cristallites d'axe parallèle au champ magnétique directeur. Leur résonance correspond aux points singuliers d'abscisses :

$$h\nu = g_{\perp}\beta H + A_{\perp} m_I.$$

A partir du spectre, on peut déterminer, en utilisant la distance entre deux pics les plus éloignés du centre du spectre :

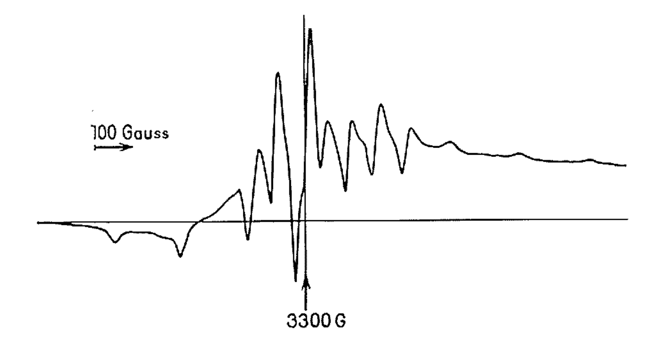
$$A_{||} = 190\,\text{Gs}.$$

La mi-distance entre les deux pics extrêmes donne $g_{||} = 1,93$.

De même pour les cristallites dont l'axe est perpendiculaire au champ directeur :

$$A_{\perp} = 70\,\text{Gs}, \qquad g_{\perp} = 1,97.$$

Les valeurs observées, tant pour le facteur g que pour la constante de couplage hyperfin, sont en accord avec celles qu'on mesure sur d'autres composés de V^{4+} [(1), (2)]. La valeur $\bar{g} = 1,956$ est celle qu'on observe habituellement dans les solutions de sels de l'ion V^{4+}. La présence de vanadium est confirmée par des analyses de fluorescence X (3) et de spectrométrie atomique (4).



L'intensité du signal permet, par comparaison avec le signal donné par un poids connu de d.p.p.h. de déterminer la concentration du vanadium; on trouve une teneur de 500.10^{-6}, en accord avec les résultats (400 à 500.10^{-6}) donnés par les mesures de spectrométrie atomique.

Sur le phosphate naturel la même partie du spectre montre en plus une raie supplé mentaire située à $g = 2,00$ et que nous attribuons à des inclusions organiques. Elle disparaît par attaque à HCl.

Lorsqu'on chauffe les phosphates, leur état hygroscopique (5) se modifie très vite et ces modifications se manifestent sur l'allure du spectre. Cette dernière partie de l'étude en cours est en rapport avec le problème du poids de l'eau absorbée qui intervient lors du conditionnement des phosphates en vue du transport.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) E. Wilson et D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 1, n° 44, 1966, p. 154.

(2) B. Bielski et J. Gebicki, *Atlas of E. S. R. Spectra*, Academic Press, New York, 1967, p. 637.

(3) Analyse effectuée par L. Geldreich et J. Lahaye au Centre de Recherche sur la Physicochimie des surfaces solides, Mulhouse.

(4) Analyse par spectrométrie atomique (Laboratoire de Géologie du Ministère des Mines, Rabat).

(5) Rapports d'activité à l'Office Chérifien des phosphates (Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Rabat).

Faculté des Sciences de Rabat,
Laboratoire
de Résonance électronique,
Département de Physique et de Chimie,
avenue Moulay-Cherif, Rabat, Maroc.

PHYSICOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des échangeurs d'ions bidimensionnels. Couches monomoléculaires étalées de polyélectrolytes.* Note (*) de M. **Michel Plaisance**, Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga** et M. **Claude Loucheux** (1), transmise par M. Georges Champetier.

Le partage des ions Cl^- et SCN^- entre une solution aqueuse support et un film étalé de polyélectrolyte a été étudié en fonction de la densité superficielle du film et la composition de la phase aqueuse. Les variations des propriétés superficielles des films, pression superficielle et potentiel de surface, ont également été mesurées. On compare les résultats obtenus avec deux polymères différents.

Dans un précédent travail (2), on a montré qu'un film étalé d'un polyélectrolyte se comporte comme un échangeur d'ions bidimensionnel dont les sites échangeurs sont répartis d'une manière hétérogène sous forme d'agrégats à deux dimensions, dans lesquels la distance entre les sites peut être considérée comme constante. Dans ces conditions, on définit une densité superficielle locale de sites dans les agrégats et on estime que le potentiel de surface local à l'endroit de l'agrégat est constant.

Deux types de polymères ont été étudiés. Ils ont été préparés par quaternarisation de la poly-(méthyl-2 vinyl-5 pyridine) l'un avec du bromure de butyle ($PVPyC_4$) et l'autre avec du bromure d'octyle ($PVPyC_8$). Dans le cas du $PVPyC_4$, la quaternarisation est totale, alors que pour le $PVPyC_8$, seuls 54 % des groupes pyridine ont été quaternarisés. Ces produits ont été mis en solution dans un solvant d'étalement, mélange de chloroforme et de méthanol 1/1. Une quantité donnée de cette solution est étalée à la surface d'un support aqueux où se forme le film échangeur. Les solutions aqueuses sont constituées de mélanges de KSCN et de KCl. La concentration en ions Cl^- est maintenue constante et égale à 10^{-3} M. Celle en ions SCN^- varie de 10^{-7} à 10^{-4} M. De l'acide chlorhydrique à la concentration 10^{-5} M est ajouté pour maintenir le pH voisin de 5.

Trois types de mesures ont été effectuées selon des méthodes décrites précédemment : la mesure du potentiel de surface à l'aide d'une électrode radioactive (3), celle de la pression superficielle et celle du coefficient de partage des ions entre le film échangeur et la solution sous-jacente. Ces mesures ont été conduites pour des concentrations superficielles variables des films des deux polymères étalés sur des supports de différentes concentrations en ions thyocyanate.

Résultats. — 1° *Échange d'ions.* — Pour mesurer le coefficient de partage des ions, on a dosé la concentration superficielle des ions thyocyanate fixés sur le film. On utilise dans ce but des ions SCN^- marqués au ^{14}C.

$PVPyC_4$. — La densité superficielle δ_{SCN^-} varie linéairement avec la quantité de polymère étalée. Au delà d'une quantité critique, dépendant de la concentration en ion SCN^- dans la solution sous jacente, on n'observe plus d'adsorption supplémentaire. Pour des concentrations de SCN^- supérieures à 10^{-4} M, la densité superficielle δ_{SCN^-} reste voisine de $1{,}7$ à $1{,}8 . 10^{14}$ ions.cm^{-2} pour un film dont la densité superficielle est égale à $3 . 10^{14}$ résidus.cm^{-2} (*fig.* 1).

$PVPyC_8$. — Les résultats expérimentaux montrent un comportement différent de ce polymère. Notamment, on observe une augmentation continue de δ_{SCN^-}, avec la quantité

de polymère étalée jusqu'à des valeurs qui se situent bien au-delà d'une couche monomoléculaire. La transition entre les deux domaines se traduit par un changement de pente de la courbe $\delta_{SCN} = f(\bar{\delta})$ (*fig.* 2).

2° *Potentiel de surface.* — Le potentiel de surface augmente régulièrement avec la densité superficielle du film étalé, et dépend de la concentration en ions SCN^- en solution. Mais ces mesures mettent en évidence la différence de comportement entre les deux

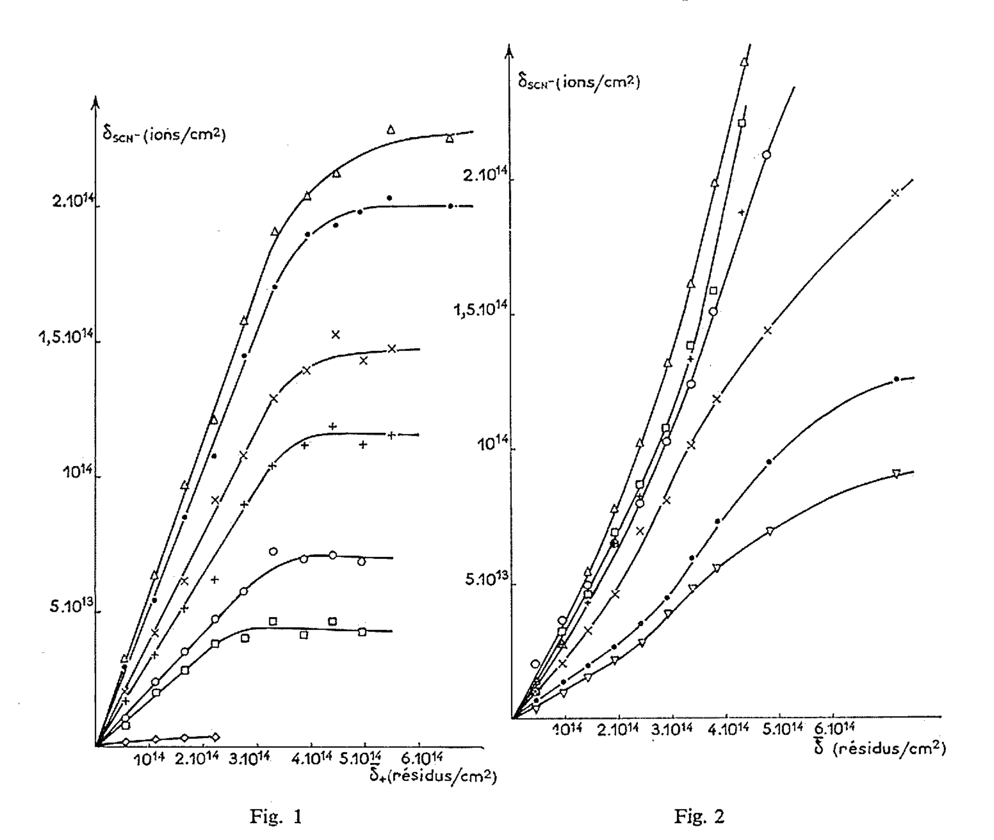


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variations de la quantité d'ions SCN^- adsorbés en fonction de la densité superficielle d'un film de $PVPyC_4$, étalé sur des supports de concentrations variables en ions SCN^-.

Fig. 2. — Variations de la quantité d'ions SCN^- adsorbés en fonction de la densité superficielle d'un film de $PVPyC_8$, étalé sur des supports de concentrations variables en ions SCN^-.

polymères en surface. Alors que pour des films de $PVPyC_4$, à $\bar{\delta}$ constant, ΔV augmente avec la concentration en ions SCN^- dans le support, on observe le résultat inverse pour le $PVPyC_8$ (*fig.* 3 et 4).

3° *Pression superficielle.* — La pression superficielle des films de $PVPyC_4$ est faible et dépend fortement de la concentration en ions SCN^- dans le support. Elle est pratiquement nulle lorsque $[SCN^-] = 0$. Par contre, celle des films de $PVPyC_8$ est beaucoup plus élevée et dépend peu de la présence d'ions SCN^- (*fig.* 3 et 4). La pression

d'étalement d'un cristal de $PVPyC_4$ est celle mesurée au collapse, alors que pour le $PVPyC_8$ elle est nulle.

Ces résultats montrent la différence de comportement des films étalés des deux polymères étudiés, et l'importance de la longueur de la chaîne de quaternarisation. Les renseignements obtenus à l'aide des mesures de pression superficielle et de potentiel de surface conduisent à supposer des structures différentes pour les deux types de films. Le mode de fixation des contre-ions Cl^- et SCN^- dépend de la nature du couple contre-ion/poly-ion. On

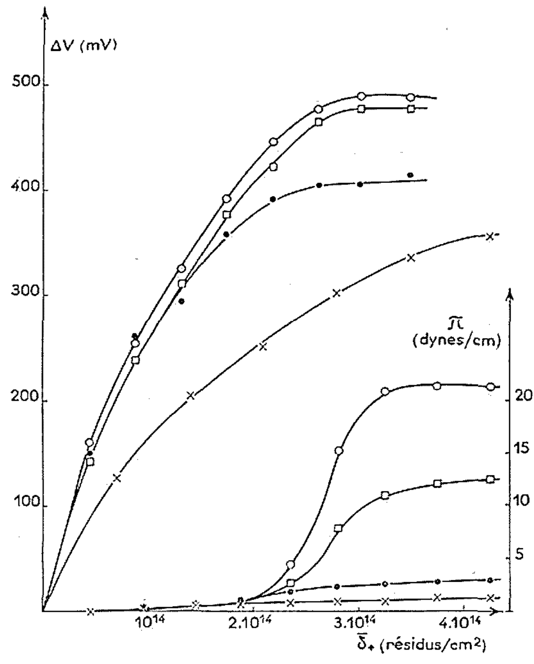


Fig. 3. — Potentiel de surface et pression superficielle de film de $PVPyC_4$ étalé sur des supports de concentrations variables en ions SCN^-.

constate en effet une très grande influence de la concentration en ions SCN^- sur les propriétés superficielles du film. En rapprochant ces résultats de ceux obtenus par Gregor ([4]) avec une résine échangeuse d'anions composée de sites positifs (benzol-éthanol diméthyl-ammonium), on peut penser que SCN^- forme des paires d'ions avec les sites chargés du film, comparables à la formation de stéarates de calcium en surface, observée par Matsubara et coll. ([5]).

Étant donné les propriétés des ions thyocyanate sur la structure de l'eau [([6]), ([7])] on peut envisager leur influence sur l'étalement de la macromolécule comme une conséquence de l'interaction de l'eau avec le polymère. Cette action n'est sensible que pour des polymères à courte chaîne (C_4). Si ces chaînes sont trop longues, le polymère s'étale en formant des îlots structurés que la présence d'ions SCN^- ne modifie pas. Ces îlots ont été mis en évidence par des mesures de potentiel de surface qui feront l'objet d'une autre Note. On peut comparer ces résultats, à ceux obtenus avec un polymère anionique en C_{16} sur lequel le pH et la concentration en ions Ca^{++} n'ont pas d'influence ([8]). Les

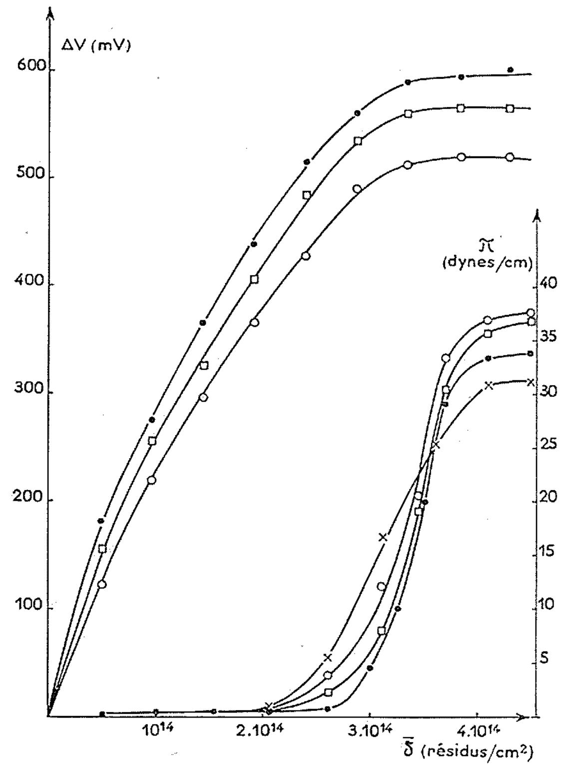


Fig. 4. — Potentiel de surface et pression superficielle de film de $PVPyC_8$ étalé sur des supports de concentrations variables en ions SCN^-.

résultats préliminaires obtenus avec un polymère en C_6 ($PVPyC_6$) de la série étudié, montrent un comportement intermédiaire entre celui en C_4 et celui en C_8, quoique voisin de ce dernier.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) Mme M. M. Boissonnade a participé à l'étude expérimentale des isothermes de compression des couches étalées des électrolytes.

(2) M. Plaisance et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 675.

(3) M. Plaisance et L. Ter-Minassian-Saraga, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1269.

(4) H. P. Gregor, J. Belle et R. A. Marcus, *J. Amer. Chem Soc.*, 77, 1955, p. 2713.

(5) A. Matsubara, R. Matuura, H. Kimizuka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 369.

(6) E. R. Nightingale, dr. in *Chemical Physics of ionic solutions*, B. E. Conway et R. E. Barradas, éditeurs, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966, p. 87.

(7) W. B. Danliker, V. A. de Saussure in *The Chemistry of biosurface*, I, Michael L. Hair, éditeur, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971, p. 1.

(8) C. Thomas et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Colloïd Interface Sci.* (à paraître).

Laboratoire de Physicochimie
des Surfaces et des Membranes,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

CATALYSE. — *Mise en évidence par la RPE de la formation d'un platine paramagnétique par interaction du monoxyde d'azote avec le platine déposé sur une alumine amorphe.* Note (*) de MM. **Abdelhamid Ghorbel, Paul Meriaudeau** et **Stanislas Jean Teichner**, transmise par M. Georges Champetier.

Le platine déposé sur une alumine amorphe devient paramagnétique après adsorption du monoxyde d'azote. Les conditions de formation de ce platine paramagnétique ainsi que les caractéristiques de son spectre RPE, enregistré à 77 K, sont décrites et discutées.

La technique de la RPE appliquée aux catalyseurs platine sur charbon semble montrer que le platine devient paramagnétique par suite de son interaction avec le support réactif (charbon animal et non pas le graphite) ([1]). La mesure par la méthode de Faraday de la susceptibilité magnétique du platine déposé sur un gel de silice, le quartz ou le charbon de sucre montre que cette propriété, rapportée au gramme de platine, augmente lorsque la dispersion du métal s'accroît ([2]).

Bien que le platine massif ne donne pas de spectre RPE, il pourrait sembler logique, à la lumière des observations précédentes, d'obtenir des raies RPE dans le cas d'un platine dispersé (1 %) sur une alumine amorphe susceptible d'entrer en interaction avec le métal. Or nous n'avons pu enregistrer aucun spectre RPE de ce catalyseur.

Nous avons, par contre, observé que l'adsorption de NO par le platine déposé sur une alumine amorphe rend paramagnétique ce métal. Le spectre de la RPE a été enregistré à l'aide d'un spectromètre « Varian » fonctionnant à 9 300 Hz. La valeur du facteur g a été déterminée par comparaison avec celle du DPPH ($g = 2{,}0036$) alors que la concentration en espèces paramagnétiques a été obtenue grâce à l'étalonnage au moyen du sulfate de cuivre pentahydraté. Tous les spectres de la RPE ont été enregistrés à 77 K.

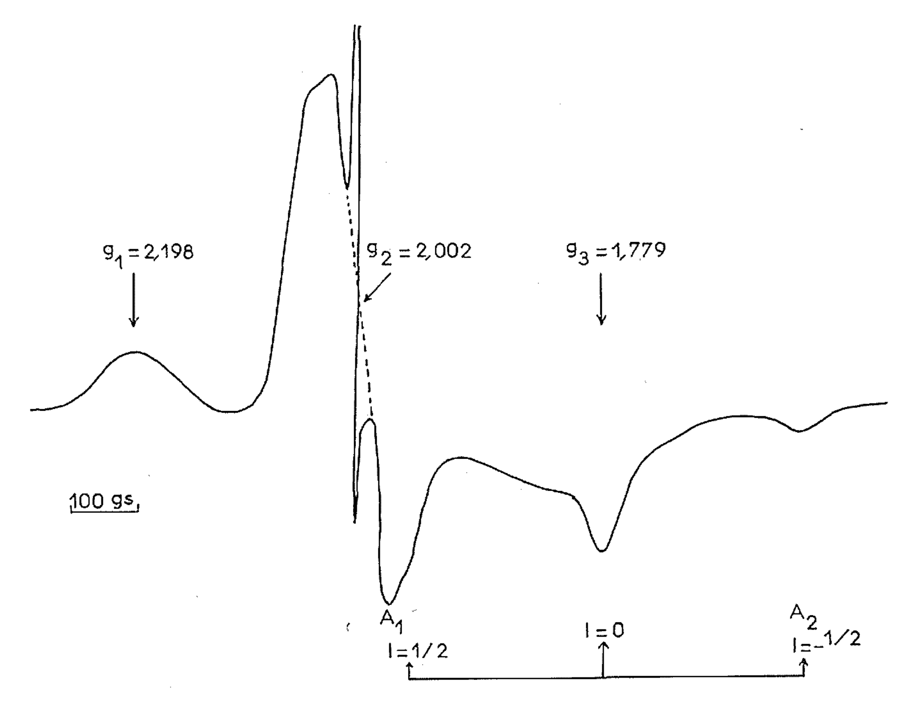
L'alumine amorphe, support du platine, a été élaborée en milieu aqueux ([3]). Elle a été imprégnée par une solution aqueuse d'acide chloroplatinique d'une concentration de 4,25 g de platine par litre (2,4 cm^3 de la solution, étendus jusqu'à 10 cm^3 d'eau distillée pour 1 g d'alumine). Après séchage sous pression réduite (10^{-3} Torr) à 100°C pendant 16 h ([4]), la teneur des catalyseurs en platine est de 1 %, comme l'indiquent les dosages colorimétriques en milieu chlorhydrique, au moyen du complexe stanneux jaune ([5]). Les catalyseurs sont soumis ensuite à l'action du vide (10^{-5} Torr) à 500°C pendant 1 h, préalablement à la réduction par l'hydrogène sous 400 Torr, pendant 3 h à la même température. Ils sont finalement évacués à 500°C sous une pression de 10^{-6} Torr pendant 12 h.

L'interaction avec le monoxyde d'azote (soigneusement purifié) sous 200 Torr est réalisée à la température ambiante et le système est ensuite porté à 77 K en vue de l'enregistrement du spectre de la RPE. Seul le spectre de NO adsorbé ([6]) apparaît si l'interaction avec NO à la température ambiante n'excède pas 6 h environ. Par contre, au-delà de cette période de contact des nouvelles espèces paramagnétiques apparaissent (*fig.*) dont la concentration augmente avec la durée d'interaction avec NO à la température ambiante. La concentration maximale est enregistrée après 3 jours de contact environ et elle est de l'ordre de 6.10^{18} spins/g de catalyseur.

Après une évacuation rapide (15 mn) du monoxyde d'azote gazeux et l'introduction de l'oxygène à la température ambiante le signal RPE à 77 K des espèces paramagnétiques

n'est pas modifié tant que la pression d'oxygène n'excède par 10 Torr. Au-delà de cette pression le signal devient élargi par interaction dipolaire ce qui indique que les espèces paramagnétiques sont de nature superficielle. L'évacuation de l'oxygène restaure le signal initial. L'action du CO ou H_2 à la température ambiante entraîne par contre une diminution lente irréversible de la concentration en espèces paramagnétiques de la figure.

L'examen de ce spectre montre que l'environnement de l'espèce paramagnétique présente une symétrie orthorhombique. La structure hyperfine au niveau de g_3 indique un couplage



Spectre RPE, enregistré à 77 K, d'un échantillon de platine sur alumine ayant adsorbé NO (la raie symétrique $g = 2{,}002$, n'appartient pas au spectre).

hyperfin avec un noyau possédant un spin nucléaire de 1/2. La concentration en ce spin est de l'ordre de 30 % comme le montre l'amplitude des raies g_3 et A_2.

Dans le système étudié, seul le platine de masse 195, dont l'abondance naturelle est de 33,7 %, présente un spin nucléaire de 1/2. Il en résulte que l'électron responsable du paramagnétisme est localisé sur le platine. L'adsorption du monoxyde d'azote par le catalyseur permet donc la formation d'un platine paramagnétique. L'absence de la structure hyperfine du monoxyde d'azote (^{14}N, I = 1, abondance 99,6 %) semble indiquer également la localisation préférentielle sur le platine de l'électron responsable du paramagnétisme.

Le fait qu'en présence d'hydrogène ou de monoxyde de carbone, à température ambiante, le signal de la figure disparaît tend à montrer la destruction du complexe Pt-NO dans les conditions réductrices. Ceci pourrait s'interpréter par une structure partiellement ionique du platine (Pt^{+} ou Pt^{3+}) dans ce complexe. Le paramagnétisme de celui-ci proviendrait alors d'un électron 5 *d* du platine qui n'est plus en interaction avec l'électron 6 *s* de ce

métal. Il est probable que cette démétallisation du platine dépend à la fois de l'état de division du métal et de la nature du support (alumine).

Enfin, la concentration de 6.10^{18} spins/g de catalyseur, mentionnée plus haut (ou 6.10^{16} spins/g de platine) représente environ 25 % du platine total déposé, ce qui démontre que cette fraction du platine est de nature superficielle donc accessible aux gaz. Il en résulte que l'interaction du platine avec NO est susceptible d'être utilisée en vue de la détermination de la dispersion du platine supporté et de l'aptitude à la démétallisation de cette fraction.

(*) Séance du 27 août 1973.

(1) C. Nicolau, M. G. Thom et E. Pobitschka, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1430.
(2) E. A. Blylina, V. B. Evdokimov et N. I. Kobozev, *Russian J. Phys. Chem.*, 36, 1962, p. 1392.
(3) C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1498.
(4) C. Hoang-Van, P. A. Compagnon et S. J. Teichner, *J. Catal.* (à paraître).
(5) F. B. Sandell, *Colorimetric determination of traces of metals*, Interscience Publishers, New York, 1959.
(6) J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 14, 1969, p. 379.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69100 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une interprétation de la progression d'une piqûre à la surface du fer passif.* Note (*) de MM. **Claude Gabrielli, Michel Keddam** et **Hisasi Takenouti**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre qu'un couplage, explicité dans une Note précédente, entre transport de matière et passivation peut expliquer la dissolution anodique du fer à l'état actif dans une piqûre à la surface du fer passif. Le comportement électrochimique d'une piqûre initiée artificiellement confirme le modèle proposé.

Il est bien connu que des matériaux métalliques passifs dans un milieu donné sont susceptibles de subir une corrosion très localisée (piqûres, fissures, crevasses, cavernes, etc.) dès que le milieu contient certains anions, en particulier des chlorures. Si on sait que ces ions jouent un rôle décisif lors de l'initiation de cette corrosion, pour expliquer sa propagation on est toujours conduit à supposer que l'état électrochimique du métal dans les zones qui se corrodent, assimilées à des pores, est différent de celui existant sur la surface restée passive. Ainsi, ont été invoquées : la contribution d'une chute ohmique locale (1), la modification de la composition de l'électrolyte (2), des effets structuraux.

Nous avons proposé [(3), (4)] un modèle qui interprète le maintien de l'activité du fer dans l'acide sulfurique à des potentiels correspondants au domaine passif dans certaines conditions de transport de matière. Le but de cette Note est de montrer que le même type de processus intervient lors de la stabilisation de l'état actif et de la progression de la corrosion dans un pore débouchant à la surface du fer passif.

1. MODÈLE. — On considère une électrode formée de la juxtaposition de deux parties Σ_1 et Σ_2 où les conditions de transport de matière, différentes, sont caractérisées par le rapport δ_N/D; δ_N est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst et D le coefficient de diffusion de l'espèce s.

On se placera dans les mêmes hypothèses que dans (3) et (4). Aux interfaces Σ_1 et Σ_2 se déroulent les mêmes réactions hétérogènes de dissolution :

(I) $$M + s \rightarrow P + me^-$$

et de passivation :

(II) $$M + 2s \rightleftarrows Ms_2 + ne^-.$$

Une même substance s joue un rôle activant dans (I), et passivant dans (II) tout comme OH^- dans le comportement anodique du fer en milieu acide (5). Si la concentration de s à l'interface dépend du transport de matière, il s'ensuit un couplage par la diffusion entre (I) et (II), qui conduit à une relation courant-tension stationnaire multivoque pour δ_N/D suffisamment grand.

Avec les mêmes hypothèses que dans (4), nous avons calculé puis tracé sur la figure 1 les courbes courant-tention relatives aux électrodes Σ_1 (courbe *a*), Σ_2 (courbe *b*) puis $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ (courbe *c*), Σ_1 et Σ_2 étant supposées indépendantes et de même aire. Pour la partie Σ_1 nous avons pris $\delta_N/D = 10\ \mathrm{s.cm^{-1}}$, et pour la partie Σ_2, où l'on suppose que la diffusion est entravée, $\delta_N/D = 200\ \mathrm{s.cm^{-1}}$. Lors d'un tracé potentiostatique par potentiels croissants (courbe *d*), le courant présentera deux transitions brutales aux potentiels V_1 et V_2, correspondant respectivement à la passivation des surfaces Σ_1 et Σ_2.

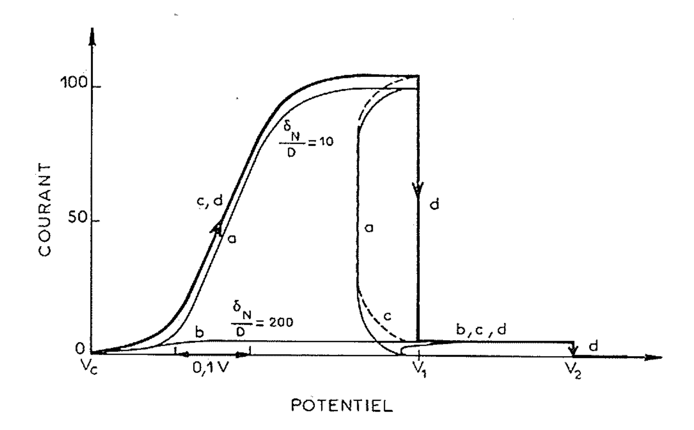


Fig. 1. — Courbes courant - tension calculées d'une électrode ayant une piqûre : *a* (–) partie Σ_1 ($\delta_N/D = 10$ s.cm^{-1}); *b* (–) partie Σ_2 ($\delta_N/D = 200$ s.cm^{-1}); *c* (– – –) ($\Sigma_1 + \Sigma_2$); *d* (–) tracé potentiostatique par potentiels croissants relatif à ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) [unités comme figure 1 de ([4])].

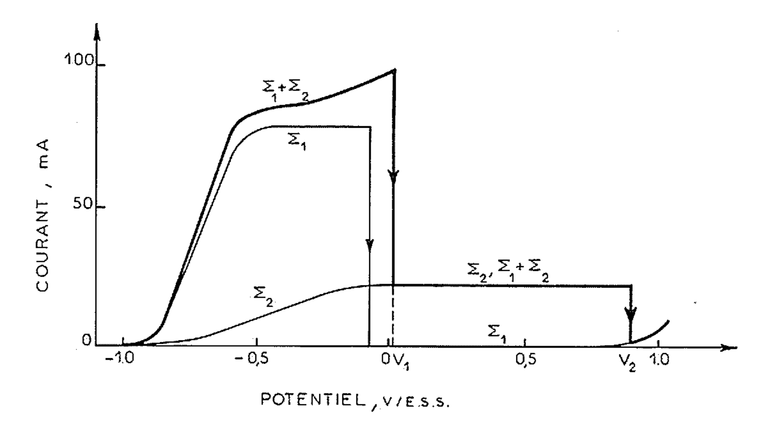


Fig. 2. — Courbes courant-tension expérimentales. Électrode de fer de 5 mm de diamètre avec un trou de 1 mm de diamètre dans H_2SO_4, 1 M, à 25°C désaéré par barbotage de N_2. Potentiels mesurés par rapport à une électrode au sulfate de mercure dans K_2SO_4 saturé (E. S. S.).

2. RÉALISATION ET COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE PIQURE ARTIFICIELLE. — L'électrode utilisée est la section droite d'un cylindre de fer (origine Johnson-Matthey), de 5 mm de diamètre, sur laquelle on initie la piqûre en forant un trou de 1 mm de diamètre et de quelques millimètres de profondeur. La surface apparente du trou réalise ainsi l'aire Σ_2 sur laquelle la vitesse des réactions est très fortement limitée par le transport de matière, alors que le reste de la section droite représente Σ_1.

Le tracé des courbes courant-tension potentiostatiques de cette électrode dans une solution aqueuse molaire de H_2SO_4 permet de constater la similitude des courbes calculées (*fig.* 1) et mesurées (*fig.* 2). La surface de l'électrode est horizontale, orientée vers le bas et immobile (convection naturelle), la surface Σ_1 est soit nue, soit isolée de l'électrolyte par un vernis.

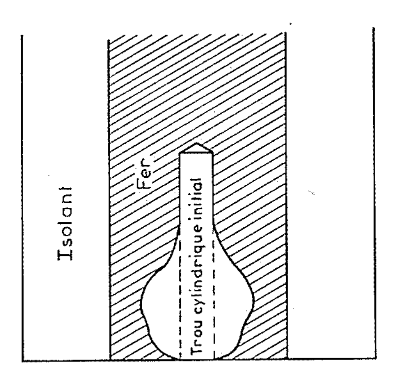


Fig. 3. — Coupe de l'électrode de la figure 2 laissée pendant 6 h à V = 0,4 V/E. S. S.

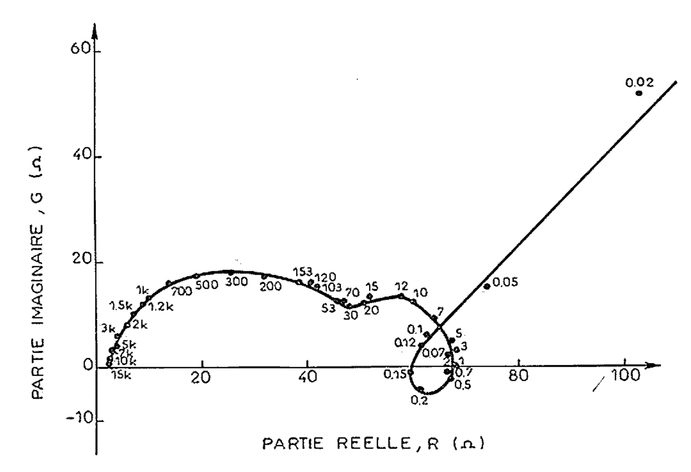


Fig. 4. — Diagramme d'impédance Z = R — *j* G, paramétré en hertz, relatif à une électrode ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) polarisée à 0,2 V/E. S. S.

Dans le domaine $]V_1, V_2[$, seule la surface interne du trou est active et on peut observer à l'œil nu l'écoulement des produits de dissolution. L'application de la loi de Faraday donne dans ce domaine une valence apparente de dissolution de 2 à 1 % près. De plus, si on polarise l'électrode pendant par exemple 6 h, dans ce domaine une coupe de l'électrode le long de son axe montre que le trou, à l'origine cylindrique, a pris la forme illustrée par la figure 3, profil classique d'une piqûre.

La mesure de la chute ohmique par une méthode de coupure conduit à une résistance d'électrolyte de 2,5 Ω pour l'électrode ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) et de 32 Ω quand la partie Σ_1 est recouverte de vernis. La faible valeur que l'on trouve dans le premier cas correspond bien à la répartition du champ électrique primaire ([6]) sur l'électrode ($\Sigma_1 + \Sigma_2$), valeur connue par ailleurs dans cette solution. La deuxième valeur, par contre, est relative au pore seul, mais elle est insuffisante pour expliquer que, par suite de la chute ohmique, ce dernier soit polarisé à des potentiels plus anodiques que le potentiel de Flade.

L'impédance de l'électrode a été mesurée, que la surface Σ_1 soit recouverte ou non de vernis. Dans les deux cas les diagrammes d'impédance ont la même allure donnée sur la figure 4. Dans ce cas la limite haute fréquence est de 2,5 Ω tandis que, si la surface Σ_1 est recouverte de vernis, cette limite est de 35 Ω, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment par la méthode de coupure. Ce diagramme est semblable à ceux que l'on relève sur le palier de diffusion de l'activité avec une électrode immobile [*fig.* 3 de (7)]. La branche très basse fréquence présente l'allure d'une impédance de Warburg confirmant le rôle décisif des gradients de concentration dans les processus électrochimiques à l'intérieur du pore.

En conclusion, nous avons montré qu'une piqûre peut croître dans une électrode de fer en milieu non chloré, ce qui élimine l'hypothèse selon laquelle les ions Cl^- ou des ions produits par la dissolution des aciers inoxydables (principalement Cr et Mo) pouvaient avoir un rôle primordial en empêchant le métal de se passiver. De plus, il semble que la chute ohmique ne puisse être seule rendue responsable du maintien de l'état actif. Celui-ci, conformément à un modèle testé précédemment, serait dû à la difficulté du transport par diffusion des espèces passivantes qui entraverait le déroulement des réactions de passivation.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) H. W. Pickering et R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1972, p. 1297.
(2) T. Suzuki, M. Yamabe et Y. Kitamura, *Corrosion*, 29, 1973, p. 18.
(3) I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam et H. Takenouti, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 145.
(4) C. Gabrielli et M. Keddam, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 267.
(5) J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic et H. Wroblowa, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 1859.
(6) J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 1235.
(7) I. Epelboin, M. Keddam et Ph. Morel, *Proc. 3rd Intern. Cong. on Metallic Corrosion*, Moscou, 1966; Zeitlinger, Amsterdam, 1968.

Groupe de Recherche n° 4
du C. N. R. S.
(Physique des Liquides et Électrochimie),
associé à l'Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 Paris-Cedex 05.

RADIOCHIMIE. — *Obtention d'un nouveau produit de radiolyse de la cytosine : l'amino-4 formyl-1 hydroxy-5 oxo-2 didéhydro-3.4 imidazolidine.* Note (*) de MM. **Michel Polverelli** et **Robert Téoule**, transmise par M. Louis Néel.

Une nouvelle substance formée par irradiation γ de la cytosine en solution aqueuse aérée est identifiée : l'amino-4 formyl-1 oxo-2 didéhydro-3.4 imidazolidine. Elle a été caractérisée par spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire. Sa formation implique une rupture suivie d'une recyclisation entre les positions 5 et 6 de la pyrimidine.

La désamination de la cytosine après saturation de la double liaison 5.6 par les espèces radicalaires provenant de la radiolyse de l'eau est considérée depuis longtemps comme un des mécanismes important de dégradation de cette base pyrimidique.

Le découplage de la double liaison 5.6 labilise le groupement amino et entraîne la formation de dérivés existant aussi dans la radiolyse de l'uracile ([1]).

La plupart des produits de radiolyse de la cytosine impliquant une désamination ont été identifiés, c'est-à-dire essentiellement les dérivés dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 uracile *cis* et *trans*, l'acide isodialurique, l'alloxane, l'hydroxy-5 hydantoïne ([2]).

Poursuivant l'étude des produits de radiolyse de la cytosine, après irradiation gamma en solution aqueuse aérée, nous avons pu isoler et identifier un nouveau produit de la cytosine qui a conservé le groupement amino : l'amino-4 formyl-1 hydroxy-5 oxo-2 didéhydro-3.4 imidazolidine.

Cette substance est obtenue en irradiant 15 h à 7 500 rads/mn (^{60}Co) une solution de cytosine 10^{-2} M à 15°C (pH 6,5). La solution est soumise à un barbotage d'air pendant toute la durée de l'irradiation.

Après réduction de la solution irradiée par évaporation sous vide, le résidu aqueux est chromatographié sur silice MN-S-HR/UV à l'aide du solvant B (acétate d'éthyle-méthanol-eau [75 : 16 : 20 *v*/*v*/*v*]) ([2]).

Après élution du produit à partir de la silice, celui-ci est obtenu par cristallisation dans le méthanol à 10-15°C. Il fond à 216°C avec décomposition.

Dans les systèmes de solvants précédemment décrits ([2]) sur silice MN-N-HR/UV il possède les Rf suivants :

$$Rf_A : 0{,}46, \qquad Rf_B : 0{,}51.$$

Par spectrométrie infrarouge sur micropastille de bromure de potassium on observe les bandes principales suivantes :

$$\nu : 3\,290, \; 3\,020, \; 1\,755, \; 1\,690 \text{ et } 1\,210 \text{ cm}^{-1}.$$

Après dissolution dans le diméthylsulfoxyde deutérié, on observe deux protons non échangeables en RMN. Ils ont les déplacements chimiques suivants :

$$\delta(\text{H-5}) = 5{,}71.10^{-6}, \qquad \delta(\text{CHO}) = 8{,}55.10^{-6}.$$

Ce dernier correspond au proton aldéhydique fortement blindé. Les autres sont facilement échangeables par traitement à l'eau lourde. Le spectre a été enregistré sur un appareil « Varian A 60 » avec du tétraméthylsilane comme référence interne à la température de 30°C.

$[C_4H_5N_3O_3]^{+\cdot}$ 143

CO → $[C_3H_5N_3O_2]^{+\cdot}$ 115

HNCO → $[C_2H_4N_2O]^{+\cdot}$ 72 — CO → $[CH_4N_2]^{+\cdot}$ 44

CO → $[C_2H_5N_3O]^{+\cdot}$ 87 — HCN → $[CH_4N_2O]^{+\cdot}$ 60

CH_3NO → $[C_2H_2N_2O]^{+\cdot}$ 70

FILIATION a

HNCO → $[C_3H_4N_2O_2]^{+\cdot}$ 100 — CO → $[C_2H_4N_2O]^{+\cdot}$ 72 — HCN → $[CH_3NO]^{+\cdot}$ 45

FILIATION b

NHCHO· → $[C_3H_3N_2O_2]^{+}$ 99 — CO → $[C_2H_3N_2O]^{+}$ 71 — CO → $[CN_2H_3]^{+}$ 43

FILIATION c

Fig. 1. — Spectrographie de masse.

Dans l'eau à pH 6,5, le produit étudié présente un maximum d'absorption dans l'ultraviolet à 238 nm. En milieu acide (HCl 0,1 N) ou basique (NaOH 0,1 N) ce maximum disparaît aussitôt; à un pH voisin de la neutralité cette transformation est plus lente.

Le pic moléculaire $C_4H_5N_3O_3^{+\cdot}$ obtenu par spectrométrie de masse apparaît nettement à la masse $m/e = 143$. Nous pouvons interpréter le mode de fragmentation d'après la figure 1. Les filiations les plus importantes étant *a* et *c*.

L'utilisation de cytosine radioactive marquée au ^{14}C sur le C-2 a permis de calculer le rendement radiochimique G pour une dose de 40 000 rads, G = 0,20.

L'amino-4 formyl-1 hydroxy-5 didéhydro-3.4 imidazolidine se transforme lentement en solution aqueuse en hydroxy-5 hydantoïne et en formyl-urée.

Par irradiation γ en solution aqueuse aérée, on retrouve cette filiation. On peut expliquer le mode de formation de ce produit en adoptant celui proposé par Ducolomb et coll. (3) pour la glyoxyl-N formyl-N' urée à partir des glycols de l'uracile soit :

Fig. 2. — Hypothèse sur la formation de ce composé.

Il est intéressant de constater que le découplage de la double liaison 5.6 au moment de la formation de peroxydes n'entraîne pas une labilisation du groupement amino en 4 mais conduit à une cyclisation du type imidazolidine.

Il existe vraisemblablement pour cette substance, comme d'ailleurs pour la N-formyl N'-pyruvyl urée (4) et la glyoxyl-N formyl-N' urée (3) une possibilité de tautomérie-cycle-chaîne conduisant à l'équilibre décrit dans la figure 2.

L'hydroxy-5 hydantoïne qui peut se former soit par hydrolyse et cyclisation de la formyl-N glyoxyl-N' urée soit par hydrolyse de l'amino-4 formyl-1 hydroxy-5 oxo-2 didéhydro-3-4 imidazolidine constitue par conséquent un composé carrefour dans la radiolyse de la cytosine.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

(1) B. Ekert et R. Monier, *Nature*, 188, 1960, p. 309.

(2) R. Téoule, J. Cadet, M. Polverelli et A. Cier, *Fourth United Nations International Conference on the peaceful uses of atomic energy*, Geneva, Switzerland, 6-16 september 1971; A/CONF 49/P/633. France, vol. 13, p. 447, Edit. United Nations, New York, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1972.

(3) R. Ducolomb, J. Cadet et R. Téoule, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1167.

(4) R. Téoule, J. Cadet et J. Ulrich, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 362.

Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Laboratoire de Radiobiologie,
Département de Recherche fondamentale,
B. P. n° 85, *Centre de tri,*
38041 *Grenoble-Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'amélioration du comportement en frottement sec de quelques alliages binaires après oxydation interne des couches superficielles.* Note (*) de MM. **Daniel Marchive, Alain Heurtel** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Paul Bastien.

Le rôle bénéfique que peuvent jouer les oxydes compacts superficiels pendant le frottement sec [(1) à (4)] est souvent compromis par la fragilité et le manque d'adhérence de la couche. La formation de débris d'oxyde entraîne alors un labourage des surfaces (par effet de coupe), d'où une usure très rapide comparable à l'abrasion.

Nous avons pensé que l'oxydation interne pouvait permettre de conserver les avantages de l'oxyde massif (inhibiteur de microsoudures, augmentation de dureté, possibilité d'écrouissage des couches sous-jacentes) tout en gardant une meilleure aptitude à la déformation plastique et une bonne adhérence à la matrice.

Matériaux étudiés. — Nous avons choisi trois alliages binaires, à base de cuivre ou d'argent, pour lesquels l'élément d'addition peut (du fait de sa plus grande électropositivité) précipiter après diffusion de l'oxygène sous forme de particules d'oxyde dispersées (5) (*fig.* 1).



Fig. 1. — Oxyde interne obtenu sur l'argent au cuivre (800°C, 3 h à l'air). (G×300.)

Ces matériaux sont regroupés dans le tableau I, où nous avons également porté les conditions de traitement thermique en nous appuyant, pour faciliter l'oxydation interne, sur les diagrammes d'Ellighan-Richardson (6).

Tableau I

Alliage	Teneur en élément d'addition (poids)	T (°C)	Temps de traitement	Atmosphère
Argent au cuivre..............	5 % Cu	800	3 h	Air
Cuivre au chrome.............	0,4 % Cr	850	3 j	$P_{O_2} = 10^{-6}$ atm
Cuivre au béryllium...........	2 % Be	850	3 j	$P_{O_2} = 10^{-6}$ atm

Notons que pour les deux derniers alliages il se forme aussi, dans les conditions choisies, une fine pellicule d'oxyde externe Cu_2O que l'on élimine très facilement par polissage mécanique.

ESSAIS DE FROTTEMENT. — Les essais de frottement ont été réalisés sur une machine « Faville HEF » (7) : cet appareil est bien adapté à un classement des matériaux suivant leurs performances antigrippantes et permet une mesure rapide du coefficient de frottement μ.

Les trois alliages étudiés ici sont essayés successivement, avant et après oxydation interne, contre l'argent et le cuivre. Ce choix s'appuie sur les règles de compatibilité en frottement (8) qui prévoient en particulier des performances médiocres pour des matériaux ayant même structure cristallographique et un large domaine de solubilité.

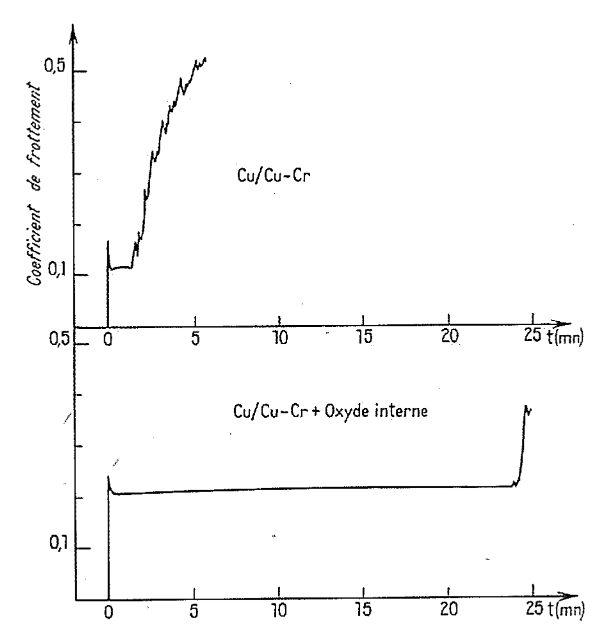


Fig. 2. — Variation du coefficient de frottement avec le temps pour le couple cuivre/cuivre au chrome : (*a*) sans oxyde interne; (*b*) avec oxyde interne.

Les essais sont effectués sous charge constante jusqu'au moment où survient le grippage. On mesure chaque fois le coefficient de frottement et le temps avant grippage. Pour avoir une meilleure comparaison des résultats nous avons fixé, après une étude préliminaire, les conditions expérimentales suivantes : frottement sec à l'air; charge appliquée : 27 kg; vitesse : 0,06 m/s.

RÉSULTATS. — Quel que soit le couple de matériaux étudié, les variations du coefficient de frottement en fonction du temps ont sensiblement la même allure (*fig.* 2). Nous avons résumé l'ensemble des résultats dans le tableau II.

TABLEAU II

		Cylindre					
		Argent au cuivre		Cuivre au chrome		Cuivre au béryllium	
		sans oxyde interne	avec oxyde interne	sans oxyde interne	avec oxyde interne	sans oxyde interne	avec oxyde interne
Mors — Argent	μ.....	0,073	0,19	0,18	0,17	0,15	0,17
	t (mn).	8	24	4	30	1	28
Mors — Cuivre	μ.....	0,15	0,17	0,11	0,21	0,15	0,18
	t (mn).	40	50	1,5	24	3	32

On constate après oxydation interne :

1° Une légère augmentation du coefficient de frottement dans presque tous les cas.

2° Une augmentation importante du temps avant grippage. Si on prend par exemple le cas du frottement contre l'argent, il est multiplié par 3 pour l'argent au cuivre, 7 pour le cuivre au chrome et 28 pour le cuivre au béryllium.

Notons que, pendant l'essai, il n'y a pratiquement pas consommation de la couche mais que le grippage survient brutalement, par dégradation rapide de la couche superficielle.

En conclusion, la présence d'oxyde interne peut permettre d'améliorer les performances en frottement sec de couples de matériaux réputés incompatibles.

Ce type d'oxyde conserve les avantages de l'oxyde externe et permet probablement une meilleure accommodation des contraintes sous la surface.

Nous nous proposons d'étudier les mécanismes superficiels associés à la déformation plastique des couches d'oxyde interne formé sur ces alliages.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) F. P. BOWDEN et D. TABOR, *Friction and lubrication of solids*, Clarendon Press, Oxford, 1950.

(2) M. B. PETERSON, J. J. FLOREK et R. E. LEE, *Sliding characteristics of metals at high temperatures* (*A. S. L. E.*, *Trans.*, 3, 1960, p. 101-115).

(3) C. F. HINSLEY, A. T. MALE et G. W. ROWE, *Wear*, 11, 1968, p. 233-238.

(4) J. BLOUET et R. COURTEL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1903.

(5) J. BERNARD, *L'oxydation des métaux*, I. Gauthier-Villars, Paris, 1962.

(6) M. OLETTE et M. F. ANCEY-MORET, *Rev. Métal.*, 60, n° 6, 1963, p. 569-581.

(7) J. J. CAUBET, *Les traitements de surface contre l'usure*, Dunod, Paris, 1968.

(8) J. J. CAUBET, *Théorie et pratique industrielle du frottement*, Dunod, Paris, 1964.

École Centrale de Lyon,
Laboratoire de Métallurgie physique,
B. P. n° 17,
69130 *Écully.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la modification irréversible de la polyglycine hydratée sous l'action d'un champ électrique.* Note (*) de MM. **Gérard Seytre, Quang Tho Pham, Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Georges Champetier.

La modification irréversible de la polyglycine hydratée sous l'action d'un champ électrique est mise en évidence par différentes techniques d'analyses (microanalyse, spectrométrie de masse, spectrographie infrarouge, résonance magnétique nucléaire).

Les résultats obtenus permettent de proposer un mécanisme ionique de conduction dans la polyglycine hydratée.

L'examen des propriétés électriques des polypeptides de synthèse et des protéines, a déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche [(1) à (9)]. Le groupement $(-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-)$ étant l'entité chimique fondamentale de cette série de composés, nous avons choisi d'étudier la polyglycine $(-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-)_n$ afin de déterminer l'influence du groupe peptidique sur le comportement électrique des polypeptides pour ensuite envisager une extension aux protéines et polyamides.

Au cours de nos précédents travaux, l'étude diélectrique [(10), (11)] et l'examen des thermocourants de dépolarisation de la polyglycine nous a permis de mettre en évidence trois domaines de comportements électriques différents.

— Un premier domaine pour des teneurs en eau comprises entre 0 et 3-4 % pour lequel la conduction peut être associée à des porteurs électroniques majoritaires essentiellement aux températures élevées. A ce processus de conduction doit se superposer un comportement de diélectrique mettant en jeu des phénomènes de relaxation responsables des pertes observées.

— Un deuxième domaine pour des teneurs en eau comprises entre 3-4 % et 6-8 %, correspondant à une étape transitoire, les grandeurs mesurées évoluant de façon continue.

— Un troisième domaine au-delà d'un taux d'hydratation de 6-8 % pour lequel le mécanisme ionique de conduction est prépondérant, les porteurs de charges positives étant les protons (10).

Étant donnée l'influence importante de l'eau sur les propriétés électriques de la polyglycine, nous avons complété l'examen précédent par une étude de sa sorption et par la détermination, en résonance magnétique nucléaire large bande, de son état physique (10).

Dans cet article nous résumerons les expériences complémentaires entreprises pour approfondir le mécanisme ionique de conduction. En nous appuyant sur les résultats obtenus, nous essaierons de donner une hypothèse de ce mécanisme.

Afin de remonter au mécanisme ionique de conduction, nous avons étudié la modification entraînée par le passage du courant électrique dans la polyglycine I. Pour cela, une éprouvette est placée dans une enceinte de conditionnement à humidité contrôlée et un champ électrique de 500 V/cm lui est appliqué. Les électrodes sont constituées par

deux plaques d'acier inoxydable recouvertes d'une feuille de platine afin d'éviter tout phénomène parasite.

Le dosage par microanalyse de la polyglycine traitée à 1150 C indique une baisse du taux de carbone (environ 10 %). Cette diminution notable est à relier au dégagement de CO_2, mis en évidence au spectrographe de masse [10], par suite d'une possible décarboxylation.

Par ailleurs, une étude viscosimétrique a été effectuée afin d'avoir une indication sur les possibilités de coupures de chaînes consécutives au passage du courant électrique. Les résultats obtenus permettent seulement une estimation qualitative de la variation de la masse moléculaire de la polyglycine avant et après application du champ électrique, les constantes K et α de la loi de Mark-Houwink n'étant pas déterminées.

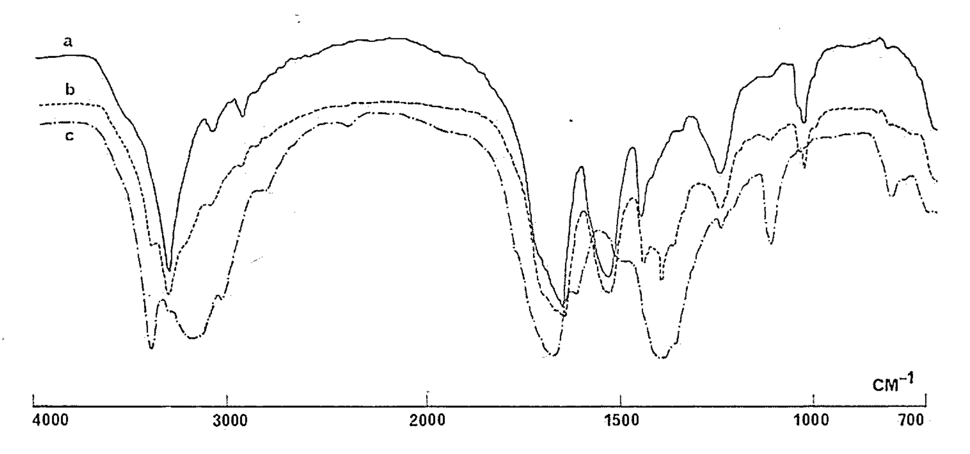


Fig. 1. — Spectres infrarouges de la polyglycine modifiée.
(*a*) 300 C; (*b*) 950 C; (*c*) 1 150 C.

On peut cependant mettre en évidence une diminution de la masse moléculaire de la polyglycine après application du champ électrique, ce qui laisse envisager des coupures de chaînes polypeptidiques.

Nous avons ensuite caractérisé par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire haute résolution les nouvelles entités chimiques formées principalement à l'anode.

Les spectres infrarouges de la figure 1 enregistrés sur la totalité de l'échantillon soumis à l'action du champ électrique montrent l'évolution progressive de la transformation de la polyglycine. Il en est de même pour les spectres RMN haute résolution dans l'acide trifluoroacétique (*fig.* 2).

La confrontation des résultats obtenus par ces deux méthodes d'analyses indique la formation de groupements amide primaire $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$ et d'entités $-CH=\underset{|}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$.

On peut envisager aussi la présence des fonctions alcool secondaire et amine primaire.

L'ensemble des résultats acquis au cours de l'étude du mécanisme de conduction de la polyglycine hydratée, à savoir :

— Existence d'un dégagement gazeux aux électrodes (H_2, CO_2, H_2O_2, O_2).

– Porteurs de charges positives protoniques.

– Phénomènes de coupures de chaînes.

– Diminution du taux de carbone.

– Modification irréversible de la polyglycine (principalement de la partie anodique).

– Formation de nouvelles fonctions chimiques

nous a permis de proposer un mécanisme ionique de conduction de la polyglycine hydratée [10].

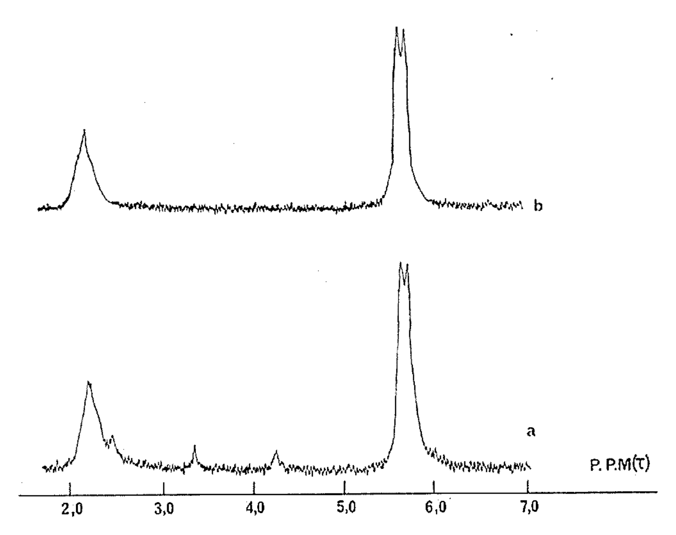


Fig. 2. — Spectres RMN haute résolution de la polyglycine dans l'acide trifluoroacétique. (*a*) polyglycine modifiée; (*b*) polyglycine initiale.

Nous ne donnerons ici que les grandes lignes de ce mécanisme; son exposé complet fera l'objet d'une publication ultérieure.

On peut en effet envisager que les ions créés par dissociation de « l'eau liée » située au voisinage des fonctions peptidiques, sont à l'origine des transferts de porteurs dans la polyglycine I. Deux mécanismes sont à considérer :

– Un mécanisme de transfert interchaînes et interfeuillets, au cours duquel les ions formés interagissent avec les atomes des chaînes polypeptidiques, notamment aux électrodes, les protons des groupes $-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-$ intervenant au même titre que ceux des molécules d'eau, ce transfert pouvant être considéré comme identique à un déplacement de protons et de trous de protons.

– La migration de protons et d'ions hydroxyde dus à la dissociation de l'eau pour des taux d'hydratation élevés.

Ces mécanismes permettent d'expliquer en grande partie la modification irréversible de la polyglycine principalement de la partie anodique et laissent présumer qu'ils puissent être des facteurs de modification de certains composés biologiques.

(*) Séance du 27 août 1973.

(1) D. D. Eley et D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 2280.
(2) F. Gutmann et L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, J. Wiley, New York, 1967.
(3) E. J. Murphy, *Ann. New York, Acad. Sci.*, 118, 1965, p. 725.
(4) S. Maricic, G. Pifat et V. Pravdic, *Biochim. Biophys. Acta*, 79, 1964, p. 293.
(5) D. Rosen, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 2178.
(6) B. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 816.
(7) J. E. Algie, *Koll. Zeits. Polym.*, 234, 1969, p. 1069.
(8) E. P. Chang et J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, 11, 1973, p. 737.
(9) V. P. Tomaselli et M. H. Shamos, *Biopolymers*, 12, 1973, p. 353.
(10) G. Seytre, *Thèse ès sciences*, Lyon, 1973.
(11) D. Chatain, C. Lacabanne, M. Maitrot, G. Seytre et J. F. May, *Phys. Stat. Sol.*, 16, 1973, p. 225.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
Université « Claude Bernard »
Lyon I,
43, *boulevard du* 11 *Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Comportement magnétooptique des liaisons métal-carbone et métal-phosphore dans quelques complexes* $M(CO)_n$ *et* $M(PF_3)_4$. Note (*)
de MM. **Jean-Michel Savariault**, **Patrick Cassoux** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

La détermination des rotations magnétiques moléculaires de plusieurs complexes $M(CO)_n$ et $M(PF_3)_4$ met en évidence les variations du contenu électronique des liaisons métal-carbone et métal-phosphore en fonction de la nature du métal.

Étant donné les propriétés magnétooptiques exceptionnelles de la liaison de coordination à électrons $\sigma+\pi$ (Ni.P) telle qu'elle existe dans les complexes du nickel (0) avec toute une série de phosphines [1], l'effet Faraday devrait être sensible à l'existence de liaisons semblables dans d'autres complexes. Effectivement des indications de cette nature ont déjà été recueillies au laboratoire [[1], [2]]. Il nous a paru intéressant dans ces conditions de compléter les données relatives à $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ et $Ni(PF_3)_4$ et de les étendre à $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $Pt(PF_3)_4$.

Résultats obtenus. — L'étude magnétooptique de ces molécules a été conduite dans les conditions habituelles au laboratoire [1].

Les dérivés $Pt(PF_3)_4$, $Ni(CO)_4$ et $Fe(CO)_5$ étant des liquides à 20°C ont pu se prêter à des mesures directes. La rotation magnétique moléculaire, $[\rho]_M$, de ces deux métaux carbonyles avait été déjà mesurée par l'un d'entre nous [2] pour la radiation $\lambda = 578$ nm; nous avons complété cette étude pour les radiations $\lambda = 546$ et 436 nm et ainsi déterminé les rapports ρ_{546}/ρ_{578} et ρ_{436}/ρ_{578}.

Les composés $Cr(CO)_6$ et $Mo(CO)_6$ par contre, solides à la température ordinaire, ont dû être étudiés en solution ce qui a présenté quelques difficultés en raison de leur très faible solubilité dans la plupart des solvants usuels. Pour $Cr(CO)_6$ les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cyclohexane à 60°C et pour $Mo(CO)_6$ dans le *n*-heptane à 50°C.

L'ensemble des résultats [3] est rapporté dans le tableau I.

Discussion des résultats. — Une analyse classique [[1], [4]] de la rotation des complexes $Ni(PF_3)_4$ et $Pt(PF_3)_4$ permet de calculer le module magnétooptique des liaisons (M.P) :

$$\rho(M.P) = \frac{[\rho]_M(M(PF_3)_4) - 4[\rho]_M(PF_3)}{4} + 2\rho(e)_P.$$

On connait en effet la rotation du coordinat ($[\rho]_M(PF_3) = 214$ µrd [5]) que l'on peut reporter avec une bonne approximation dans la rotation des complexes puisqu'il a été montré que le contenu électronique de PF_3 n'est pas profondément modifié lors de la coordination [[6]-[9]]. Par ailleurs, la contribution de la paire électronique libre du phosphore, $2\rho(e)_P$, a été antérieurement évaluée à 192 µrd dans le cas de PF_3 [10].

Dans ces conditions, la liaison (Pt.P) dans $Pt(PF_3)_4$ présente une rotation étonnamment faible, $\rho(Pt.P) = 371$ µrd, puisque bien inférieure même à celle de la liaison (Ni.P) dans $Ni(PF_3)_4$, $\rho(Ni.P) = 518$ µrd. La dispersion de rotation (Tableau I), bien que légèrement « anormale », est sensiblement du même ordre pour ces deux complexes et ne saurait donc expliquer à elle seule une telle différence.

TABLEAU I

Composé	Solvant (température)	Concentration (g/100 ml)	$[\rho]_M$ (µrd, λ = 578 nm)	ρ_{546}/ρ_{578}	ρ_{436}/ρ_{578}
Ni $(PF_3)_4$	Pur (20°C)		2 160 [(1), (4)]	1,15 (1)	2,15 (1)
Pt $(PF_3)_4$	»		1 570	1,15	2,11
Ni $(CO)_4$	»		2 768 (2)	1,17	2,47
Fe $(CO)_5$	»		1 780 (2)	1,17	~2,4 (*)
Cr $(CO)_6$	Cyclohexane (60°C)	2,57	2 610		
		3,45	2 621		
		3,78	2 683		
			Moyenne : 2 640 ± 40	1,20	2,82
Mo $(CO)_6$	*n*-heptane (50°C)	2,35	3 465		
		3,30	3 539		
		3,71	3 494		
			Moyenne : 3 500 ± 40	1,18	~2,6

(*) Liquide légèrement coloré.

L'étude magnétooptique des complexes du nickel (0) avec des phosphines [1] a révélé le caractère exceptionnel de leur liaison (Ni.P) qui voit sa rotation diminuer lorsque sa multiplicité augmente : parallèlement, cette diminution de ρ (M.P) quand on passe du nickel au platine pourrait être reliée à un renforcement de la coordination en retour π (M → P). Si cette hypothèse doit être nuancée par le fait que cette coordination en retour fait intervenir des orbitales de valence du métal qui ne sont pas exactement les mêmes dans les deux cas, elle trouve cependant plusieurs confirmations :

— Le caractère diamagnétique de Pt $(PF_3)_4$ ($\chi_M = -174.10^{-6}$) est supérieur à celui de Ni $(PF_3)_4$ [$\chi_M = -149.10^{-6}$ (1)]. Même en tenant compte de la position relative de ces deux métaux dans la classification périodique, l'activité diamagnétique bien connue des électrons π [11] fait que cette différence est en faveur d'une multiplicité plus grande de la liaison (Pt.P).

— La constante de force de la liaison (M.P) va en croissant quand on passe de Ni $(PF_3)_4$ à Pt $(PF_3)_4$: $k_{Ni.P} = 2{,}71$ et $k_{Pt.P} = 3{,}82$ [12].

— Une étude de spectroscopie photoélectronique comparée de ces deux complexes conduit d'ailleurs Hillier et coll. [8] à attribuer à la liaison (Pt.P) un caractère π supérieur à celui de la liaison (Ni.P).

Il est vrai qu'une étude similaire effectuée par Green et coll. [7] (et donnant les mêmes potentiels d'ionisation mesurés) conduit ces derniers auteurs à la conclusion inverse qui est également celle que Nyholm [13] a tirée d'un calcul des potentiels d'ionisation atomiques et celle de Basolo et coll. [14] sur la base de valeurs d'enthalpie d'activation. En définitive, seul le calcul théorique, par une méthode élaborée, de la multiplicité de ces deux liaisons, ou d'une grandeur analogue, nous paraît de nature à éclairer cette controverse.

En ce qui concerne les métaux carbonyles, la quantité

$$\rho(M.C) = \frac{[\rho]_M(M(CO)_n) - n.[\rho]_M(CO)}{n}$$

TABLEAU II

Valeurs des modules de rotation ρ (M. C) *dans les métaux-carbonyles*

$Cr(CO)_6$	$Fe(CO)_5$	$Ni(CO)_4$	$Mo(CO)_6$
360 μrd	276 μrd	612 μrd	503 μrd

représente également avec une approximation acceptable la contribution magnétooptique des liaisons (M.C). En effet, quelle que soit la modification apportée par la coordination à la molécule CO, l'expérience permet de penser que la rotation magnétique de celle-ci ne doit pas varier de plus de 40 μrd, variation qui correspond au passage de l'un à l'autre des termes probablement extrêmes que constituent la molécule CO libre et le groupement carbonyle dans les composés organiques; c'est dire que la valeur de ρ (M.C) est entachée d'une erreur maximale de 40 μrd.

Dans ces conditions ($[\rho]_M$ (CO) = 80 μrd ([15])), les grandes variations dont témoigne le tableau II pour les modules de rotation ρ (M.C) sont de toute façon très significatives et peuvent être interprétées. Deux facteurs peuvent être envisagés :

— Multiplicité *notable* et *variable* des liaisons (M.C) : dans cette hypothèse, leur caractère π irait en croissant dans la série $Ni(CO)_4 < Cr(CO)_6 < Fe(CO)_5$, résultat en parfait accord avec les valeurs des populations de recouvrement π (M.C) calculées au moyen de la méthode quantique semi-empirique de Schreiner et Brown ([16]). De même la multiplicité de la liaison (Cr.C) serait supérieure à celle de la liaison (Mo.C);

— Dispersion de rotation toujours *anormale* mais *variable :* il avait été précédemment observé qu'à une diminution du module ρ (Ni.P) correspondait une diminution de la dispersion de rotation ([1]). Dans le cas présent (métaux carbonyles) la variation de la dispersion de rotation (colonnes 5 et 6 du tableau I) n'est pas parallèle à celle de ρ (M.C). Toutefois il est clair qu'une conclusion définitive relative à ce facteur ne peut être formulée aussi longtemps que la dispersion dans le domaine ultraviolet n'est pas complètement connue dans tous les cas.

ORIGINE ET IDENTIFICATION DES PRODUITS ÉTUDIÉS. — Les métaux carbonyles examinés étaient des produits commerciaux soigneusement purifiés au laboratoire. Le dérivé $Pt(PF_3)_4$ a été préparé selon la méthode de Kruck ([17]) par action de PF_3 sur $PtCl_2$ en présence de cuivre. Cette réaction est conduite dans un autoclave à une température maximale de 100°C et sous des pressions de l'ordre de 100 bars. Ce complexe a été purifié par distillation et identifié par RMN et infrarouge (Tableau III).

TABLEAU III

Composé	$Pt(PF_3)_4$ Ce travail	$Pt(PF_3)_4$ Litt. ([17])	Composé	$Pt(PF_3)_4$ Ce travail	$Pt(PF_3)_4$ Litt. ([17])
E (°C/mmHg)	38/100	86/730	$^1J_{P-F} + 3.\,^3J_{P-F}$	~1 335	1 320-1 390
d_4^{20}	2,4069	–	Infrarouge (cm^{-1})	905 (F),	905 (F),
n_D^{20}	1,3613	–		862 (F),	867 (F),
δ (^{31}P) ($10^{-6}/P_4O_6$)	+ 13,8	+ 15,1		520 (F)	515 (F)
φ (^{19}F) ($10^{-6}/CF_3COOH$)	— 69,0	— 68,4	χ_M (10^{-6} u. é. m. C. G. S.)	— 174	–

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) P. Cassoux, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1971; M.-H. Micoud, J.-M. Savariault et P. Cassoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3774.

(2) F. Gallais et H. Haraldsen, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1.

(3) Nous n'avons pas trouvé de solvant chimiquement inerte dans lequel W $(CO)_6$ soit suffisamment soluble pour en permettre l'étude magnétooptique. Par ailleurs, la très grande instabilité de Pd $(PF_3)_4$ (température de décomposition $< -20°C$), que nous avons également préparé selon la méthode décrite dans (17), n'a pas permis jusqu'à présent d'en déterminer les constantes magnétooptiques.

(4) J.-M. Savariault, P. Cassoux et F. Gallais, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 477.

(5) P. Swysen et D. Voigt, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 921.

(6) J. C. Mariott, J. A. Salthouse, M. J. Ware et J. M. Freeman, *Chem. Comm.*, 1970, p. 595; A. Almenningen, B. Andersen et E. E. Astrup, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 1579.

(7) J. C. Green, D. I. King et J. H. D. Eland, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1121.

(8) I. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Ware, P. J. Bassett, D. R. Lloyd et N. Lynaugh, *Chem. Comm.* 1970, p. 1316.

(9) A. Serafini, J.-F. Labarre et A. Veillard, *Chem. Comm.*, 1970, p. 873.

(10) P. Cassoux, P. Castan, P. Swysen, M.-C. Labarre et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1770.

(11) P. Pascal, F. Gallais et J.-F. Labarre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1644.

(12) H. G. M. Edwards et L. A. Woodward, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 897.

(13) R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 273.

(14) R. D. Johnston, F. Basolo et R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 247.

(15) R. de Mallemann et F. Suhner, *Tables de Constantes et Données numériques*, 3, *Effet Faraday et Effet Kerr*, Hermann, Paris, 1951.

(16) A. F. Schreiner et T. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3366.

(17) T. Kruck et K. Baur, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 192.

Laboratoire de Chimie de Coordination,
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des* 36-*Ponts*,
31400 *Toulouse*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation de deux composés nouveaux* Na_3MoO_4 *et* Na_3WO_4. Note (*) de MM. **Henri Kessler**, **Clovis Ringenbach**, Mme **Lisette Lavielle** et M. **André Hatterer**, transmise par M. Georges Champetier.

Les composés Na_3MoO_4 et Na_3WO_4 sont obtenus par action de la vapeur de sodium sous 10^{-2} Torr sur Na_2MoO_4 et Na_2WO_4 vers 400°C. Le dérivé Na_3MoO_4 possède un spectre Debye-Scherrer complexe; son homologue Na_3WO_4 a une structure cubique type NaCl avec $a = 4{,}62 \pm 0{,}02$ Å. Ils présentent un paramagnétisme faible, indépendant de la température et sont mauvais conducteurs de l'électricité.

L'action de la vapeur de sodium sons 10^{-2} Torr sur les métallates alcalins Na_2MoO_4 et Na_2WO_4 à 400°C pendant 80 h environ, conduit aux composés nouveaux noir-brunâtres de formule Na_3MoO_4 et Na_3WO_4 selon l'équation

$$Na_2MeO_4 + Na_{(g)} \rightarrow Na_3MeO_4 \quad \text{avec} \quad Me = Mo, W.$$

Ces poudres sensibles à l'air doivent être manipulées sous atmosphère inerte ([1]).

Le spectre Debye-Scherrer (radiation CuK_α) de Na_3MoO_4 contenu en tube de Lindemann scellé est complexe; aucune isotypie avec une autre phase Na_3MO_4 n'apparaît (tableau I).

Tableau I

I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)	I_{rel}	d (Å)
m	6,55	tf	2,65	f	1,742
TF	5,56	mF	2,597	tf	1,726
mF	4,73	mF	2,459	mF	1,671
tf	4,60	F	2,252	m	1,654
mF	4,33	f	2,16	f	1,627
m	3,82	f	2,11	mf	1,558
mf	3,46	f	1,988	mf	1,518
mf	3,27	f	1,885	ttf	1,479
ttf	3,16	f	1,829	ttf	1,443
F	2,79	f	1,786	mF	1,395

La structure du composé Na_3WO_4 est de type NaCl désordonné avec $a = 4{,}62 \pm 0{,}02$ Å, isotype de Na_3RuO_4 ([2]) ainsi que de la forme haute température type NaCl de Na_3NbO_4 ([3]) et de Na_3TaO_4 ([4]). La densité d_4^{15} de $5{,}20 \pm 0{,}15$ mesurée dans le toluène anhydre, implique un motif par maille ($d_{th} = 5{,}37$). Les intensités des raies de diffraction observées sont en bon accord avec celles calculées dans l'hypothèse d'une répartition statistique des cations dans le rapport 3 à 1 (tableau II).

Les deux composés Na_3MoO_4 et Na_3WO_4 se décomposent à 550°C sous 10^{-3} Torr en tube scellé avec une extrémité à 20°C selon la réaction inverse de préparation, le sodium se condensant à la température ambiante.

Le chromate V de sodium Na_3CrO_4 évolue de manière semblable à 800°C ([5]).

TABLEAU II

$k\ k\ l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	I_{calc}
1 1 1	2,65	2,67	F	45
2 0 0	2,29	2,31	TF	100
2 2 0	1,627	1,633	F	60
3 1 1	1,386	1,393	m	23
2 2 2	1,326	1,333	mf	19
4 0 0	1,151	1,155	tf	9
3 3 1	1,057	1,060	mf	11
4 2 0	1,029	1,033	mf	26
4 2 2	0,932	0,943	mf	23
3 3 3 / 5 1 1	0,887	0,889	mf	13

Le passage réversible du tungstate VI type spinelle normal avec $a = 9{,}126$ Å ([6]) au composé Na_3WO_4 type NaCl désordonné, de même que le rapport 2/1 des paramètres a, peuvent être interprétés cristallographiquement.

Tous se passe comme si un sodium venant occuper une cavité octaédrique vacante du spinelle repousse les ions tungstène des sites tétraédriques vers les positions octaédriques inoccupées adjacentes.

Par un effet coopératif, les huit ions tungstène par maille occupant la moitié des sites octaédriques vacants du spinelle, il en reste huit pour les sodium.

Pour une maille spinelle, dans la transformation

$$8\,Na_2WO_4 + 8\,Na \rightarrow 8\,Na_3WO_4,$$

le réseau cubique à faces centrées des oxygène reste quasiment invariant; il en est de même de la distance Na—O de 2,30 Å.

L'analyse chimique de Na_3MeO_4 confirme la formule déterminée d'après l'augmentation de poids des produits engagés (Na_3MoO_4 : Na, % théor. : 30,13; % exp. 29,1; Mo, % théor. 41,9; % exp. 41,9; O, % théor. 27,9; % exp. 28,9 par différence. Na_3WO_4 : Na, % théor. 21,77; % exp. 21,9; W, % théor. 58,03; % exp. 56,5; O, % théor. 20,2; % exp. 21,6 par différence).

Les deux composés se comportent différemment vis-à-vis des solutions aqueuses neutres et acides.

L'eau à 20°C à l'abri de l'air provoque une hydrolyse de Na_3MoO_4 avec dismutation en molybdate VI et hydroxyde de molybdène IV. Ce comportement est analogue à celui des solutions de Mo^V alcalinisées, signalé par Souchay et coll. ([7]).

Na_3MoO_4 se dissout facilement dans HCl N; le pouvoir réducteur de la solution brun rouge obtenue correspond à la valence globale V du molybdène.

L'acide chlorhydrique 10 N forme une solution vert émeraude virant au brun rouge dans HCl 2 N; ces colorations sont caractéristiques de Mo^V complexé. D'ailleurs le spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) de la solution vert émeraude à 9 510 MHz est identique à celui de $(NH_4)_2MoOCl_5$ dans HCl 10 N, très vraisemblablement caractéristique de l'espèce, $MoOCl_5^{--}$ ([8]).

Le composé Na_3WO_4, par contre, n'est altéré que très lentement par les mêmes solutions aqueuses acides.

La susceptibilité magnétique des produits Na_3MeO_4 (méthode de Faraday) est faible et indépendante de la température (de 293 à 542 K pour Na_3MoO_4 et de 295 à 683 K pour Na_3WO_4; sans décomposition perceptible aux températures maximales de mesure). Après correction du diamagnétisme de Mo^{5+} ou W^{5+} hypothétiques, Na^+ et O^{2-} [9], la susceptibilité molaire est de 135 et 123.10^{-6} u. é. m. C. G .S. respectivement.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ce comportement :

— délocalisation des électrons *d* des molybdène et des tungstène avec caractère métallique et paramagnétisme de Pauli. Elle ne semble cependant pas avoir lieu puisque Na_3MoO_4 et Na_3WO_4 sont mauvais conducteurs (*cf.* ci-dessous);

— localisation des électrons *d* avec couplage spin-orbite important, en accord avec la faible valeur de *g* observée en RPE;

— ou forte interaction entre ions de métal de transition avec diminution importante de la susceptibilité magnétique. Une telle interaction est assez fréquente dans les composés solides du molybdène ou du tungstène.

Les mesures de susceptibilité magnétique statique ont été complétées par une étude de RPE sur poudre, de 77 à 300 K, pour une fréquence de 9 200 MHz.

Pour Na_3MoO_4 avec un signal très légèrement asymétrique, la valeur de *g* de 1,89 (intersection avec la ligne de base) et la largeur pic à pic de 150 Gs sont indépendantes de T. L'intensité du signal augmente à température décroissante, caractéristique d'une localisation au moins partielle des électrons *d* pour donner Mo^{5+}. Il semble en effet peu probable que le molybdène soit présent sous forme Mo^{4+} et Mo^{6+} ($2\,Mo^{5+} = Mo^{4+} + Mo^{6+}$) puisque aucun signal RPE n'est signalé pour Mo^{4+} dans un composé oxygéné du molybdène, et l'ion Mo^{6+} étant diamagnétique.

Pour Na_3WO_4 le signal obtenu est asymétrique avec $g = 1{,}59$, valeur comprise dans l'intervalle habituellement reporté pour W^{5+}. La valeur de *g* et la largeur pic à pic de 450 Gs ne varient pas avec la température, alors que l'amplitude du signal augmente par refroidissement.

Comme pour Na_3MoO_4, ce signale semble indiquer une localisation au moins partielle des électrons *d* pour donner W^{5+}.

Pour comparaison, nous avons également déterminé à 300 K le spectre RPE de Na_3CrO_4 préparé par chauffage d'un mélange solide de Na_2CrO_4, Cr_2O_3 et Na_2O dans des proportions convenables [10].

Le signal symétrique avec *g* voisin de 2 ($g_{obs} = 1{,}98$), s'accorde avec le moment effectif de 1,65 μ_B, proche du moment effectif spin seul pour la configuration électronique d^1, trouvée par Le Flem et coll. [10] par mesure de susceptibilité magnétique statique.

La nette décroissance du facteur *g* dans la série Na_3MO_4 (M = Cr, Mo, W) traduit sans doute l'augmentation du couplage spin-orbite du dérivé chromique au dérivé tungstique.

Les mesures de résistivité électrique sont effectuées sous vide secondaire sur poudre solide comprimée jusqu'à 5 kbar. (Le solide pulvérulent est introduit sous 10^{-5} Torr dans la cellule dégazée au préalable à chaud sous la même pression.)

La résistivité de Na_3CrO_4 a été déterminée pour comparaison avec celle de Na_3MoO_4 et de Na_3WO_4.

Les trois composés apparaissent mauvais conducteurs; la variation de Log σ avec 1/T conduit à une énergie d'activation de 0,5 à 0,6 eV dans l'intervalle 273-373 K. La résistivité à 20°C est de 10^7, 10^8 et 10^9 Ω.cm pour Na_3CrO_4, Na_3MoO_4 et Na_3WO_4 respectivement.

En conclusion, l'action du sodium gazeux à 400°C sous 10^{-2} Torr sur Na_2MoO_4 et Na_2WO_4 a permis d'obtenir deux composés nouveaux Na_3MoO_4 et Na_3WO_4 dont les propriétés magnétiques sont très différentes de celles de leur homologue Na_3CrO_4 ([10]), vraisemblablement par suite de l'extension limitée des orbitales *d* et du couplage spin-orbite plus faible pour le chrome.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) C. Ringenbach, *Thèse Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1970.
([2]) G. Muhling, *Dissertation*, 1963, Technische Hochschule, Karlsruhe.
([3]) Y. Bouillaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3879.
([4]) M. G. Barker et D. J. Wood, *J. Chem. Soc.* (*Dalton Trans.*), 1972, p. 9.
([5]) H. W. Schwarz, *Dissertation*, 1955, Technische Hochschule, Karlsruhe.
([6]) I. Lindquist, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1066.
([7]) P. Souchay, M. Cadiot et B. Viossat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 892.
([8]) C. R. Hare, I. Bernal et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 4, 1962, p. 831.
([9]) P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2e éd., Interscience, New York, 1956.
([10]) G. Le Flem, R. Olazcuaga, J. P. Parent, J. M. Reau et C. Fouassier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1358.

Laboratoire C. M. A.-E. R. A.,
C. N. R. S. 117,
École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue A.-Werner,*
68093 *Mulhouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydroxysulfate* $VOHSO_4$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo, Gérard Laplace, Michel Tachez** et **François Théobald**, transmise par M. Georges Champetier.

Différents modes d'obtention de $VOHSO_4$ sont proposés. Cet hydroxysulfate est étudié par diffraction des rayons X, diffraction électronique, résonance paramagnétique électronique et spectrométrie infrarouge. Sa structure est comparée à celle de $VOSO_4$ β. Son évolution thermique est interprétée et son hydrolyse permet la préparation d'un composé nouveau du type jarosite $(H_3O)\,V_3\,(OH)_6\,(SO_4)_2$.

Au cours de différents travaux nous avons isolé l'hydroxysulfate de vanadium (III) $VOHSO_4$. Rappelons en particulier la réaction hydrothermale des oxydes de vanadium (V) ou (IV) en présence de dioxyde de soufre dans certaines conditions, l'attaque du sesquioxyde de vanadium par l'acide sulfurique à 300°C ([1]), la décomposition thermique sous vide ou sous atmosphère inerte de l'hexahydrate $VSO_4.6H_2O$, et le chauffage à 200°C en tube scellé sous vide du monohydrate $VSO_4.H_2O$ ([2]). Nous avons également constaté que les sulfates de vanadium (II) à 7 ou 6 molécules d'eau, abandonnés à l'air à la température ordinaire, conduisent à un composé vert foncé A qui, chauffé à 250°C, fournit soit $VOHSO_4$ sous hélium, soit $VOSO_4$ β sous oxygène.

L'analyse chimique de A montre que tout le vanadium est au degré d'oxydation +3 et que le rapport S/V est égal à 1, l'analyse par diffraction X donne un spectre identique à celui de la jarosite $KFe_3\,(OH)_6\,(SO_4)_2$ ([3]). Ceci nous permet d'affirmer que A est un mélange de $(H_3O)\,V_3\,(OH)_6\,(SO_4)_2$, d'acide sulfurique et d'eau. Les essais de purification par lavages successifs à l'alcool et à l'éther sont restés sans résultat.

Par isotypie, il a été possible d'indexer le spectre X de $(H_3O)\,V_3\,(OH)_6\,(SO_4)_2$ (tableau I) et de déterminer les paramètres qui sont :

$$a = 7{,}30 \pm 0{,}01\,\text{Å}, \qquad c = 17{,}15 \pm 0{,}02\,\text{Å}$$

pour la maille hexagonale et

$$l = 7{,}09 \pm 0{,}01\,\text{Å}, \qquad \alpha = 61°55' \pm 0°10'$$

pour la maille rhomboédrique.

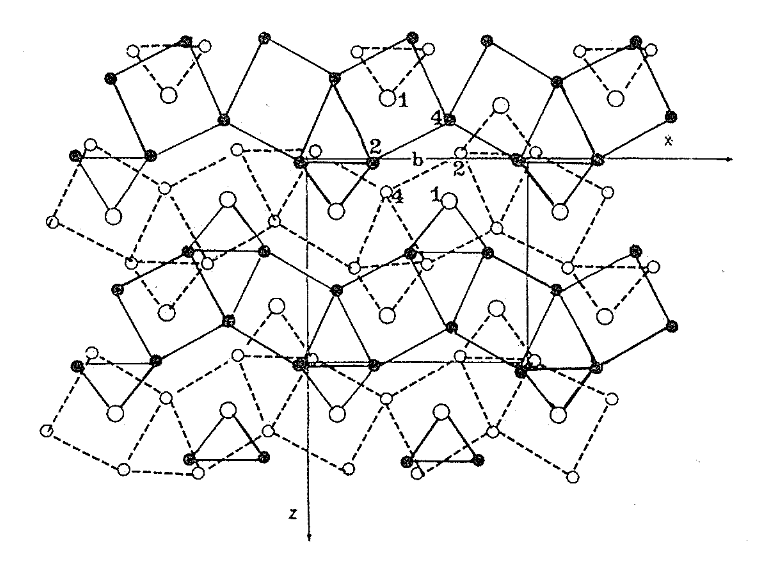
TABLEAU I

Spectre de diffraction de rayons X de $(H_3O)\,V_3\,(OH)_6\,(SO_4)_2$

d (Å)	I	$h\,k\,l$	d (Å)	I	$h\,k$
$5{,}93_1$	f	1 0 1	$2{,}54_4$	mF	0 2 4
$5{,}71_4$	mf	0 0 3	$2{,}28_4$	mF	1 0 7
$5{,}08_8$	FF	0 1 2	$1{,}97_7$	mF	3 0 3
$3{,}65_5$	mf	1 1 0	$1{,}93_5$	mf	0 2 7
$3{,}54_2$	ff	1 0 4	$1{,}90_3$	f	0 0 9
$3{,}11_1$	FF	0 2 1	$1{,}82_5$	mF	2 2 0
$3{,}07_4$	FF	1 1 3	$1{,}72_4$	mf	2 2 3
$3{,}01_3$	f	0 1 5	$1{,}71_7$	mf	3 1 2
$2{,}97_3$	ff	2 0 2	$1{,}53_8$	mF	2 2 6
$2{,}85_8$	mf	0 0 6	$1{,}50_7$	mF	0 2 10

Il faut admettre que lors du chauffage de A, à 250°C sous atmosphère inerte, $(H_3O)\ V_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$ réagit avec l'acide retenu pour former, après élimination de quatre molécules d'eau, l'hydroxysulfate $VOHSO_4$, comme le révèlent les examens radiocristallographique et chimique.

Évolution thermique de $VOHSO_4$. — Chauffé à 30°/h sous oxygène ou sous atmosphère inerte, $VOHSO_4$ subit une perte de masse continue de 320 à 430°C. Le produit final est un oxyde de vanadium (V_2O_5 ou V_6O_{13} selon le gaz employé). La diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre à régulation de température permet de mettre en évidence vers 340°C la formation intermédiaire de $VOSO_4\beta$ non visible au cours de l'ATG.



En présence d'hydrogène, la phase sesquioxyde de vanadium V_2O_3 se forme à 420°C, sans intermédiaire apparent.

Réhydratation de $VOHSO_4$. — De nombreux essais de réhydratation (p_{H_2O} contrôlée; méthode hydrothermale) sont restés sans résultat positif quant à l'obtention d'hydrate du type $MOHSO_4.2H_2O$, connu par exemple dans le cas où M = Tl ([4]).

Dans tous les cas, l'hydrolyse conduit à $(H_3O)\ V_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$.

Spectre infrarouge. — Le spectre de $VOHSO_4$ (tableau II) montre que ce composé est très différent des sulfates de vanadyle. Il n'y existe pas de bande correspondant à la vibration ν (V=O) dans la région de 1 000 cm^{-1}. A 3 450 cm^{-1}, n'apparaît qu'une bande de vibration fine : elle est attribuée au « stretching » du groupement hydroxyle.

Le composé $VODSO_4$ a été préparé de la même façon que $VOHSO_4$ en remplaçant H_2O par D_2O. La bande à 1 055 cm^{-1} se déplace vers 800 cm^{-1}. Elle est donc due à une liaison du type V–OH. La bande à 510 cm^{-1} n'est pas déplacée.

TABLEAU II

Spectres infrarouges de $VOHSO_4$ *et* $VODSO_4$

$VOHSO_4$ (cm^{-1})			$VODSO_4$ (cm^{-1})	
3 450.......	F	ν (O—H)	2 450.......	ν (O—D)
2 080.......	f	2 δ (V—O—H)		
1 640.......	f	δ (H_2O) humidité		
1 200.......	tf	ν_3 (SO_4^{--})	1 200.......	ν_3 (SO_4^{--})
1 145.......	TF		1 145.......	
1 055.......	F	δ (V—O—H)	800.......	δ (V—O—D)
660.......	f	ν_4 (SO_4^{--})	660.......	ν_4 (SO_4^{--})
645.......	F		645.......	
590.......	f		590.......	
510.......	–	ν (V—O)	510.......	ν (V—O)
410.......	–	ν_2 (SO_4^{--})	410.......	ν_2 (SO_4^{--})

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — La grande similitude entre le spectre de $VOHSO_4$ et celui de $VOSO_4$ β décrit par Kierkegaard et Longo ([5]) permet l'indexation dans le système orthorhombique. Les paramètres trouvés les plus probables sont :

$$a = 7{,}33 \pm 0{,}01\,\text{Å}, \qquad b = 6{,}26 \pm 0{,}02\,\text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 7{,}19 \pm 0{,}01\,\text{Å},$$
$$d_{\text{th}} = 3{,}29, \qquad d_{\text{exp}} = 3{,}31, \qquad Z = 4.$$

Il est difficile en effet de pousser très loin l'affinement en raison des multiples indexations possibles pour la majorité des raies, ce qui explique la marge d'incertitude. A celà s'ajoute le fait que le spectre, dont les raies diffuses sont difficiles à pointer, peut être décrit en faisant intervenir préférentiellement les paramètres a et c. Les cristaux, mieux développés selon a et c que selon b, donnent en diffraction électronique des diagrammes disposés en rectangles, dont le rapport des côtés est 1,03. Ces mêmes diagrammes semblent montrer que la condition $h\,0\,0 \rightarrow h = 2\,n$ soit satisfaite, alors qu'il n'existe pas d'extinction pour $0\,0\,l$. Le groupe spatial ne serait donc pas le même que celui de $VOSO_4$ β.

STRUCTURE PROBABLE DE $VOHSO_4$. — Elle peut se déduire de celle de $VOSO_4$ β. Kierkegaard et Longo ayant, dans $VOSO_4$ β, calculé les distances V – O et précisé les sites équivalents, il est possible de repérer les atomes d'oxygène (oxygène O_4) liés à V par une double liaison courte. La figure reproduit la projection sur le plan xOz (d'après ces auteurs).

Le spectre infrarouge de $VOHSO_4$ montre que cette double liaison n'existe plus; la RPE confirme qu'il n'y a pas de V^{IV}; on peut donc admettre que chacun des quatre atomes O_4 est remplacé par un groupement OH. Une position possible pour l'atome d'hydrogène serait le voisinage du point b (1/2, 1/2, 0) et ses homologues, site dont la multiplicité est 4 dans le groupe P $n\,m\,a$. Ce groupe spatial pourrait être conservé pour $VOHSO_4$. En fait, le déplacement de O_4 ne se fait pas dans le « miroir » (sur la figure, plans de cote 1/4 et 3/4); un abaissement de la symétrie en passant de $VOSO_4$ à $VOHSO_4$ est possible à partir de P $n\,m\,a$ tout en conservant la maille orthorhombique. Mais il paraît hasardeux d'avancer des hypothèses plus précises sur les groupes spatiaux possibles pour $VOHSO_4$.

En conclusion, des considérations structurales simples permettent de connaître les enchaînements dans $VOHSO_4$, et d'affirmer qu'il s'agit bien d'un hydroxysulfate.

(*) Séance du 27 août 1973.

(1) M. Tachez, F. Théobald, J. Tudo et G. Laplace, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1187.
(2) J. Tudo et G. Laplace, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1382.
(3) Warshaw, *Ann. Min.*, 41, 1956, p. 288.
(4) J. Tudo, M. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1821.
(5) Kierkegaard et Longo, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1906.

M. T. et F. T. :
Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences et des Techniques,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon;*
J. T. et G. L. :
Laboratoire de Chimie appliquée,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les différentes variétés cristallines de l'hydroxyde de sodium.* Note (*) de MM. **Gérard Papin** et **Roger Bouaziz**, transmise par M. Georges Champetier.

Les trois formes cristallines de NaOH ont été retrouvées et les domaines de stabilité précisés. La variété orthorhombique stable jusqu'à 245°C se transforme progressivement en la variété monoclinique; au-dessus de 297°C et jusqu'à la fusion existe la variété cubique. Les diagrammes de poudre des trois formes ont été indexés.

Les références bibliographiques sur l'hydroxyde de sodium sont très nombreuses. Le point de fusion déterminé par les auteurs se situe à 321°C, une transformation allotropique est signalée à 297°C. Par ailleurs trois variétés cristallines étaient indiquées : une forme stable à la température ordinaire de symétrie orthorhombique et une forme

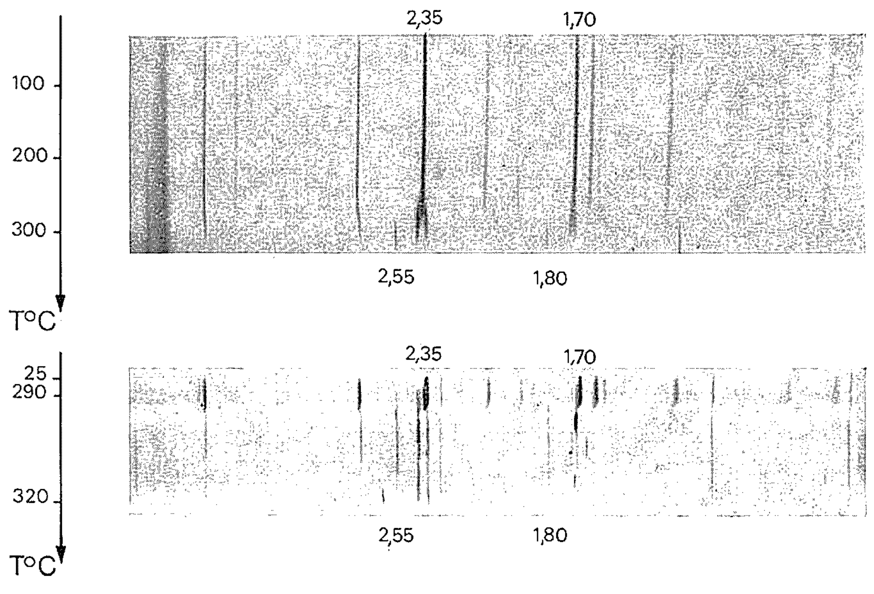


Fig. 1

haute de symétrie cubique ou bien monoclinique. Les paramètres de la maille orthorhombique ont été déterminés par Ernst [(1), (2)] en 1946 et plus récemment par Stehr (3) en 1967. La maille cubique haute température a été décrite pour la première fois par West (7) en 1935 puis confirmée par Teichert (5), Ernst [(1), (2)] et Smothers (4). Le modèle monoclinique, dû à Stehr (3), a été récemment retrouvé par Bleif (6).

Dans ce travail, l'échantillon placé dans un tube d'argent est préalablement déshydraté sous courant d'azote R vers 300°C. Des investigations par ATD et diffraction des rayons X à température croissante (chambre Guinier-Lenné) ont permis de préciser le comportement

TABLEAU I

NaOH α *orthorhombique*

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$	I/I_0
5,80	5,689	0 0 2	13
2,85	2,844	0 0 4	20
2,35	2,352	1 1 1	100
2,03	2,030	1 1 3	10
1,90	1,896	0 0 6	8
1,70	1,700	2 0 0	30
1,65	1,656	0 1 6	25
1,65	1,652	1 1 5	
1,46	1,459	0 2 4	10
1,35	1,346	1 1 7	2
1,27	1,266	0 2 6	5
1,20	1,202	2 2 0	5
1,18	1,176	2 2 2	1
1,11	1,119	1 1 9	2
1,11	1,107	2 2 4	

TABLEAU II

NaOH β *monoclinique*

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$	I_{obs}
5,80	5,720	0 0 1	m
2,85	2,860	0 0 2	m
2,40	2,390	1 1 $\bar{1}$	F
2,34	2,354	1 1 0	F
2,20	2,196	0 1 2	m
2,03	2,011	1 1 1	f
1,90	1,907	0 0 3	tf
1,73	1,715	2 0 $\bar{1}$	aF
1,70	1,667	2 0 $\bar{2}$	aF
1,65	1,666	0 1 3	m
1,65	1,633	1 1 2	
1,46	1,470	0 2 2	f
1,35	1,332	1 1 3	tf
1,27	1,275	0 2 3	f
1,20	1,212	2 2 $\bar{1}$	f
1,18	1,177	2 2 0	tf
1,11	1,108	1 1 4	tf
1,11	1,101	2 2 1	

de l'hydroxyde de sodium. Les spectres de rayons X sont effectués sous courant d'azote purifié ou d'argon. La grille-support est en or ou en platine; la soude broyée en boîte à gants est fixée par compression en présence de xylène qui sert de liant provisoire.

Deux clichés sont représentés ci-avant (*fig.* 1); le premier est obtenu lors d'une augmentation progressive de la température (30 h) de 25°C à la fusion, le second cliché est réalisé après une montée rapide à 290°C suivie d'un maintien aux environs de 300°C.

L'exploitation des spectres de diffraction montre un déplacement de certaines raies et le dédoublement de deux d'entre elles (2,35 et 1,70 Å) vers 245°C; ce phénomène était signalé vers 240°C par Bleif ([6]).

Aux environs de 300°C, un nouveau spectre de diffraction apparaît et deux raies, 2,55 et 1,80 Å, sont nettement mises en évidence.

La courbe d'ATD (*fig.* 2) signale un petit phénomène thermique à 245°C qui est à rapprocher des accidents révélant un passage ordre-désordre; vers 297°C un pic endothermique important précède la fusion de la soude à 321°C.

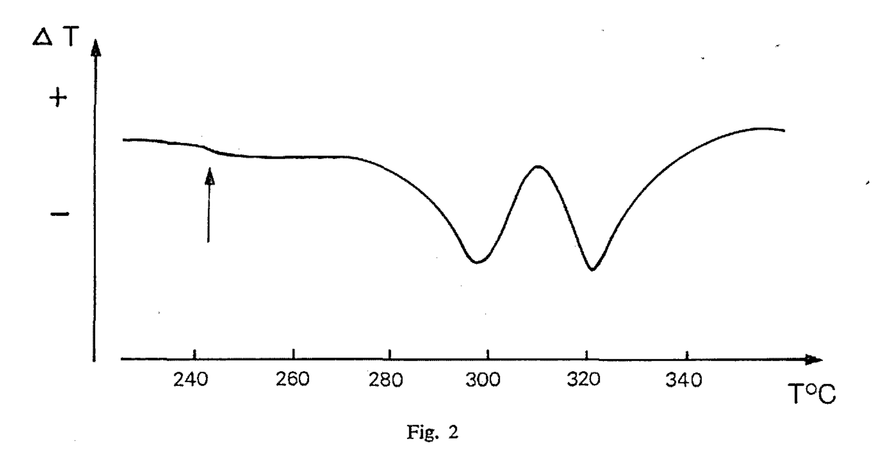


Fig. 2

L'interprétation des deux investigations thermiques permet d'expliquer le comportement de la soude :

— vers 245°C, la maille orthorhombique stable à la température ordinaire subit un léger arrangement pour devenir monoclinique. L'angle β prend une valeur de 109°50′ aux environs de 300°C d'après les travaux de Stehr ([3]). Cette modification cristalline est peu marquée sur les courbes d'ATD. Les diagrammes de poudre des variétés orthorhombique α et monoclinique β ont été indexés (tableaux I et II) à partir des mailles

Tableau III

NaOH γ *cubique*

d (Å)	*h k l*	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
2,89	1 1 1	2	2,94	ttf
2,50	2 0 0	100	2,55	F
1,77	2 2 0	50	1,80	m
1,51	3 1 1	4	1,52	ttf
1,45	2 2 2	14	1,47	m
1,25	4 0 0	6	Non obs	–
1,15	3 3 1	2	»	–
1,12	4 2 0	12	»	–
1,02	4 2 2	10	»	–
NaOH cubique d'après West ($t > 300°$)			NaOH cubique ce travail ($t > 300°$)	

établies par ailleurs [(1), (2), (3)]. Le passage d'une maille à l'autre peut se faire à partir de la matrice de transformation suivante :

$$\mathscr{M}\text{ ortho.}\rightarrow\text{mono.}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\1&0&2\end{bmatrix},\qquad \mathscr{M}\text{ mono.}\rightarrow\text{ortho.}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\-1/2&0&1/2\end{bmatrix};$$

— aux environs de 300°C, la variété cubique γ se substitue à la variété monoclinique. Les distances réticulaires mesurées sont comparées (tableau III) avec les résultats de West (7). Cette modification de structure se traduit par une enthalpie de transformation importante sur la courbe d'ATD (*fig.* 2).

En conclusion, le comportement de l'hydroxyde de sodium est le suivant :

$$\underset{\alpha}{\text{orthorhombique}} \underset{245^{\circ}\text{C}}{\leftrightarrows} \underset{\beta}{\text{monoclinique}} \underset{297^{\circ}\text{C}}{\leftrightarrows} \underset{\gamma}{\text{cubique}}$$

Signalons que l'hydroxyde de potassium présente également trois variétés cristallines : la première stable à la température ambiante serait, selon les auteurs [(8), (9)], orthorhombique ou monoclinique, la seconde stable au-dessus de 245°C est cubique (5). Un travail est en cours sur ce composé afin de préciser les domaines de stabilité de ces trois édifices.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) T. Ernst et R. Shober, *Angew. Chem.*, A 60, 1948, p. 77.
(2) T. Ersnt, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Chem. Abst.*, II *a*, 1946, p. 76.
(3) H. Stehr, *Z. Kristallogr.*, 125, 1967, p. 332.
(4) W. J. Smothers, R. F. Kruh, J. K. Carlton et Yao-Chang, *J. appl. Chem.*, 4, 1954, p. 208.
(5) W. Teichert et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 243, 1939, p. 138.
(6) H. Bleif, H. Dachs et K. Knoir, *Inst. Kristallogr. Univ. Tuebingen, Ger., Solid. State Commun.*, 22, 1971, (9), p. 1893.
(7) C. D. West, *J. Phys. Chem.*, 39, 1935, p. 493.
(8) T. Ernst et R. Shoher, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Chem. Abst.*, II, 1947, p. 49.
(9) J. A. Ibers, J. Kumamoto et R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, (4), p. 1164.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université de Paris VI,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05

et

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Propriétés magnétiques de* $La_2Fe_2S_5$. Note (*) de M. **Gaston Collin**, M[lle] **Élisabeth Barthélemy** et M. **Ouri Gorochov**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique du composé de formule générale $La_2Fe_2S_5$ entre 6 et 610 K. Ce composé est antiferromagnétique à basse température avec une température de Néel de 11 K environ. En utilisant les données structurales nous proposons une interprétation des résultats obtenus.

L'existence d'un composé de formule $La_2Fe_2S_5$ avait été signalée par Patrie, Nguyen Huy-Dung et Flahaut (1). Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, de groupe spatial $C\,m\,C\,2_1$ avec quatre masses formulaires par maille. La structure en a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (2).

Nous présentons maintenant l'étude de ses propriétés magnétiques.

PRÉPARATION. — La préparation est effectuée à partir d'un mélange des deux sulfures. Le sulfure de lanthane est obtenu par traitements répétés de l'oxyde (de pureté 99,9 %) par l'hydrogène sulfuré à 1200°C. Le sulfure de fer est préparé par réaction entre les deux éléments (Fe = 99,999 %, S = 99,9999 %), pris en proportions exactement stœchiométriques, en tube scellé sous vide, chauffé une semaine à 300°C puis une journée à 600°C. Le mélange des deux sulfures est ensuite très finement homogénéisé par broyage, comprimé et porté pendant une semaine à 980°C. Puis, le produit est sorti du four, broyé, comprimé et remis à 980°C pour une semaine. La descente en température se fait en une journée pour permettre aux traces de soufre dissocié de se recombiner.

Un cliché de rayons X pris à l'aide d'une chambre de Guinier indique alors qu'il ne reste plus trace des deux sulfures du départ ni d'oxysulfure de lanthane β. Plusieurs échantillons préparés séparément de cette façon ont présenté des propriétés identiques.

Par contre des préparations effectuées sans ces précautions opératoires ont conduit à des phases contenant des traces de sulfure de fer. Dans ce cas les mesures magnétiques étaient fortement entachées d'erreurs, le sulfure de fer en excès étant en règle générale ferromagnétique pour toutes les températures inférieures à 500 K. D'autre part, la stœchiométrie doit être parfaitement respectée car il existe plusieurs phases de formule générale $La_2Fe_{2-x}S_5$ et qui présentent des propriétés différentes de celles de $La_2Fe_2S_5$. Enfin des traces d'oxygène peuvent entraîner l'apparition de faibles quantités de $La_{10}S_{14}O$ (3) phase particulièrement stable et qui ne réagit pas avec le sulfure de fer.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — La susceptibilité magnétique a été mesurée entre 6 et 610 K par la méthode de Faraday à l'aide d'une balance de translation de type Weiss-Forer (4).

Pour les mesures faites à haute température le composé a été placé dans une petite ampoule de silice scellée sous vide. En effet, si on opère en nacelle ouverte sous gaz inerte (He) il se produit une augmentation brutale et irréversible de la susceptibilité aux alentour de 500 K que nous avons attribuée à un début de dissociation.

Trois séries de mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés séparément et ont conduit à des courbes très voisines les unes des autres.

La figure 1 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de 6 à 850 K de l'échantillon n° 1. Cette courbe, tracée à l'aide de 123 points expérimentaux indique :

– d'une part à haute température (au-dessus de 200 K environ), le composé $La_2Fe_2S_5$ présente un comportement paramagnétique suivant la loi de Curie-Weiss $\chi = c/(T-\theta)$.

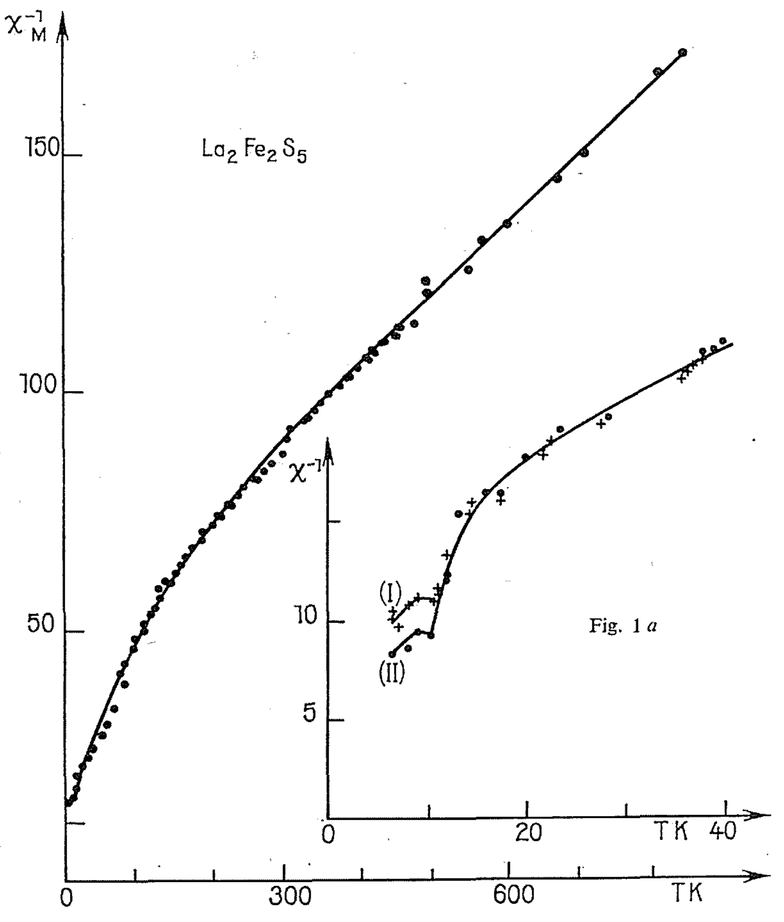


Fig. 1. — Inverse de la susceptibilité moléculaire (u. é. m. C. G. S.) en fonction de la température [échantillons (I) et (II)].

Fig. 1 *a*. — Inverse de la susceptibilité entre 6 et 40 K [échantillons (I) et (II)].

Le moment mesuré par atome de fer est égal à 5,63 μ_B, c'est-à-dire une valeur légèrement supérieure à la valeur théorique de Fe^{II} haut-spin avec couplage spin-orbite :

$$M = \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)} = 5,48\,\mu_B.$$

La température de Curie paramagnétique θ extrapolée est de -440 K.

Les échantillons n°s 2 et 3 ont donné des valeurs du moment de 5,53 et 5,46 μ_B respectivement et des températures de Curie paramagnétiques égales à -450 et -430 K;

— d'autre part au-dessous de la température de 200 K les valeurs de la susceptibilité présentent des écarts importants à la loi de Curie-Weiss (*fig.* 1). Puis entre 20 et 11 K la susceptibilité augmente encore plus rapidement et enfin au voisinage de 11 K apparaît une discontinuité remarquable de la susceptibilité marquant l'apparition d'un ordre

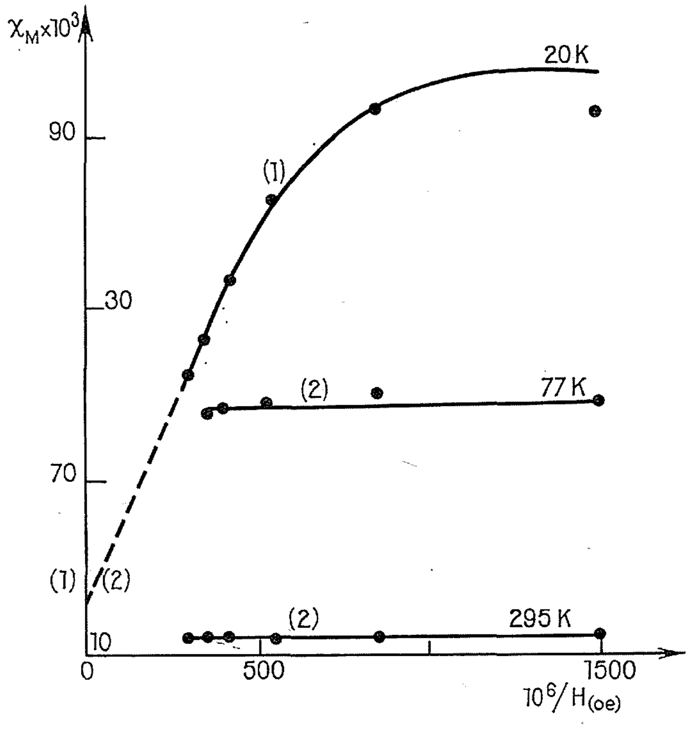


Fig. 1 *b*. — Susceptibilité en fonction du champ magnétique appliqué, à diverses températures [20 K : échelle (1); 77 et 295 K : échelle (2)].

antiferromagnétique (*fig.* 1 *a*). Les mesures de susceptibilité effectuées en fonction du champ magnétique appliqué (*fig.* 1 *b*) montrent que le ferromagnétisme faible est négligeable aux températures élevées (77 et 300 K) mais devient relativement important à basse température (20 K).

Nous avons également mesuré les propriétés magnétiques de composés $La_2Fe_{2-x}S_5$ pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1/3. Pour $x \leqq 0,04$ les courbes sont identiques et très voisines de celle de $La_2Fe_2S_5$. Mais pour des valeurs de x supérieures on observe l'apparition d'un ferromagnétisme faible jusqu'au voisinage de 500 K. En fait, nous avons déjà pu mettre en évidence deux phases lacunaires ordonnées avec pour paramètres $a' = a$, $b' = 3\,b$, $c' = c$ et $a'' = a$, $b'' = 2\,b$, $c'' = c$ respectivement.

Nous avons entrepris l'étude aux rayons X de ces nouveaux composés pour en déterminer à la fois les formules et les répartitions de lacunes dans le réseau cristallin [5].

INTERPRÉTATION STRUCTURALE. — Dans le composé $La_2Fe_2S_5$ les atomes de fer se répartissent également entre deux types de sites distincts — un site octaédrique et un site tétraédrique, tous les deux très déformés — avec des distances Fe—S comprises entre 2,30 et 2,80 Å. La symétrie complexe de ces sites ne permet pas de donner une interprétation théorique simple de la valeur du moment. Les atomes de fer sont placés dans des chaînes infinies dirigées selon l'axe *c* du réseau orthorhombique et constituées d'octaèdres $Fe-S_6$ et de tétraèdres $Fe-S_4$ imbriqués, ayant une arête commune. Chaque maille est traversée par quatre de ces chaînes qui sont distantes d'au-moins 6 Å les unes des autres. A l'intérieur des chaînes les distances Fe—Fe sont de 2,96 Å.

Il existe dans ce composé plusieurs types d'interactions :

— d'une part des interactions à courte distance dans les chaînes (Fe—S—Fe);

— d'autre part des interactions à longue distance entre chaînes (Fe—S—S—Fe).

L'existence de ces deux types d'interactions est nécessaire pour expliquer l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Nous pensons que ces deux types d'interactions conduisent à deux mises en ordre distinctes. Les écarts observés à la loi de Curie-Weiss au-dessous de 200 K résulteraient d'un ordre unidimensionnel à courte distance limité à une chaîne ou à une portion de chaîne, les interactions à longue distance entre chaînes seraient responsables de l'ordre antiferromagnétique observé à plus basse température.

Cette étude préliminaire ne peut interpréter tous les résultats observés et ne peut préciser le phénomène qui est la cause du ferromagnétisme faible : « antiferromagnétisme de Dzialoshinski » ou « effet de la non stœchiométrie ».

L'étude de la structure magnétique en cours et les mesures d'aimantation à basse température devraient permettre de compléter ces premiers résultats.

(*) Séance du 20 août 1973.

(1) M. PATRIE, NGUYEN Huy Dung et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1575.
(2) G. COLLIN et P. LARUELLE, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 94, 1971, p. 113.
(3) D. CARRÉ, P. LARUELLE et P. BESANÇON, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 537.
(4) E. BARTHÉLEMY, *Thèse de 3e cycle*, Orsay, 1971.
(5) G. COLLIN (à paraître).

Laboratoire de Chimie Minérale
(*Laboratoire Associé au C. N. R. S.*, n° 200),
Université René Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques dérivés substitués en* 1 *du dibenzosélénophène; nouvelle synthèse du benzo-*[*b*] *naphto-*[1.2-*d*] *sélénophène.*

Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Norbert Bellinger** et M[me] **Denise Cagniant**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont effectué à partir du carbéthoxy-1 dibenzosélénophène la synthèse des acides dibenzothiényl-1 alcanoïques suivants : β (dibenzoséléniényl-1) propionique γ (dibenzoséléniényl-1) butyrique et δ-(dibenzoséléniényl-1) valérique dont ils étudient la cyclisation. La synthèse du dihydro-1.2 3 H cyclopenta (*a*) dibenzosélénophène et du benzo-[*b*] naphto-[1.2-*d*] sélénophène est décrite.

Récemment nous avons indiqué (1) que la méthode de Bradsher direct (2) au dichloroéthoxyacétate d'éthyle permettait d'accéder, à partir du benzo-[*b*] sélénophène, au carbéthoxy-1 dibenzosélénophène (I). La réduction de cet ester ($LiAlH_4$) conduit au méthanol substitué (II) puis après chloruration de celui-ci au chlorométhyl-1 dibenzosélénophène (III). La synthèse malonique à partir de ce composé donne accès à l'acide β-(dibenzoséléniényl-1) propionique (IV).

Le chlorure de cet acide se cyclise facilement ($AlCl_3$, C_6H_6) en dihydro-2.3 oxo-3 1 H cyclopenta (*a*) dibenzosélénophène (IX), réduit selon Minlon en dihydro-2.3 1 H cyclopenta (*a*) dibenzosélénophène (XI). La cétone (X) est la matière première pour la synthèse de l'acé-10.11 benzo-[*b*] naphto-[2.3-*d*] sélénophène (3).

L'acide (IV), réduit par $LiAlH_4$, conduit au γ-(dibenzoséléniényl-1) propanol (V) transformé en chlorure (VI) ($SOCl_2$) puis en iodure et en nitrile (VII). L'hydrolyse alcaline de ce dernier donne l'acide γ-(dibenzoséléniényl-1) butyrique (VIII), dont le chlorure est cyclisé ($AlCl_3$, CS_2) avec 70 % de rendement en oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 benzo-[*b*] naphto-[1.2-*d*] sélénophène (XII), réduit par $NaBH_4$ en composé hydroxylé correspondant (XIII), déshydraté en dihydro-1.2 benzo-[*b*] naphto-[1.2-*d*] sélénophène (XV). La réduction de la cétone (XII) selon Minlon donne le composé tétrahydraté attendu (XIV), déshydrogéné en benzo-[*b*] naphto-[1.2-*d*] sélénophène (XVI), ainsi obtenu de façon non ambiguë.

La synthèse du benzo-[*b*] naphto-[2.1-*d*] sélénophène isomère est en cours (3).

(I) R = $CO_2C_2H_5$
(II) R = CH_2OH
(III) R = CH_2Cl
(IV) R = $(CH_2)_2COOH$
(V) R = $(CH_2)_3OH$
(VI) R = $(CH_2)_3Cl$
(VII) R = $(CH_2)_3CN$
(VIII) R = $(CH_2)_3COOH$
(IX) R = $(CH_2)_4COOH$

(X) R = R = O
(XI) R = R = H

(XII) R = R = O
(XIII) R = H, R = OH
(XIV) R = R = H

(XV)

(XVI)

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS. — (I) Déjà décrit ([1]). (II) $C_{13}H_{10}OSe$, paillettes incolores (alcool méthylique), F 137°; phényluréthanne de cet alcool $C_{20}H_{15}O_2SeN$, paillettes beiges (benzène-éther de pétrole), F 153°; (III) $C_{13}H_9ClSe$, paillettes incolores (alcool), F 113°. (Dibenzoséléniényl méthyl-1) malonate d'éthyle, $C_{20}H_{20}O_4Se$, huile jaune pâle visqueuse; acide malonique correspondant $C_{16}H_{12}O_4Se$, paillettes incolores (benzène), F 203°; acide (IV) $C_{15}H_{12}O_2Se$, paillettes incolores (benzène), F 174°, amide correspondant $C_{15}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 180,5°; (V) $C_{15}H_{14}OSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 72°; chlorure (VI) $C_{15}H_{13}ClSe$, paillettes incolores (benzène), F 64°, l'iodure correspondant non purifié conduit au nitrile (VII) $C_{16}H_{13}SeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 91,5° et à l'acide VIII) $C_{16}H_{14}O_2Se$, paillettes incolores (benzène), F 129°, amide de l'acide (VIII) $C_{16}H_{15}OSeN$ paillettes incolores (benzène), F 170°. La synthèse malonique à partir du chlorure (VI) nous donne l'acide (IX) $C_{17}H_{16}O_2Se$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 146°; amide $C_{17}H_{17}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F 143°. La cylisation de (IX) (APP) conduit à un mélange de composés non identifiés.

(X) $C_{15}H_{10}OSe$, paillettes incolores (alcool), F 210°; oxime $C_{15}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F_{inst} 250°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{21}H_{14}O_4SeN_4$, paillettes rouges (benzène), F_{inst} 278°; (XI) $C_{15}H_{12}Se$, paillettes incolores (alcool), F 59°; picrate $C_{21}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes orangés (alcool absolu), F_{inst} 141°; TNF $C_{28}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F_{inst} 172°. (XII) $C_{16}H_{12}OSe$, paillettes incolores (alcool), F 132°; oxime $C_{16}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène), F_{inst} 193°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{22}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes rouges (benzène), F_{inst} 200,5°; (XIII) $C_{16}H_{14}OSe$, paillettes incolores (benzène), F 172°, phényluréthanne $C_{23}H_{19}O_2SeN$, paillettes inco-

lores (benzène), F 73°; (XIV) $C_{22}H_{19}O_2SeN$, paillettes incolores (alcool), F 83°; (XV) $C_{16}H_{12}Se$, paillettes incolores (benzène), F 83°; picrate $C_{22}H_{15}O_7SeN$, paillettes grenat (alcool absolu), F_{inst} 114,5°. (XVI) $C_{16}H_{10}Se$, paillettes incolores (alcool), F 115° (F 95°) ([4]); picrate $C_{22}H_{13}O_7SeN_3$, paillettes rouges (alcool absolu), F_{inst} 148° [F 137° ([4])]; TNF $C_{29}H_{15}O_7SeN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F_{inst} 186°.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) P. Cagniant, N. Bellinger et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 383.
([2]) J. Ashby, M. Ayad et O. Meth-Cohn, *Chem. Commun.*, 1971, p. 1251.
([3]) N. Bellinger, *Thèse de Doctorat d'État* (à paraître).
([4]) Ng. Ph. Buu-Hoï et Ng. Hoan, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3745.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
île du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de l'amino-6 méthyl-12 chrysène et de l'hydroxy-6 méthyl-12 chrysène.* Note (*) de MM. **Pierre Jacquignon, Cao Xuan Can** et **Do Cao Thang**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous décrivons des synthèses rentables et commodes des homologues monométhylés de l'amino-6 et de l'hydroxy-6 chrysène en vue d'études sur le métabolisme des dérivés du chrysène.

Il est de plus en plus impératif de connaître le devenir des substances expérimentées soit dans le domaine de la cancérogénèse chimique, soit dans celui des cancérostatiques. En effet dans le premier cas il a été prouvé que ce sont souvent les « ultimates » qui interviennent et dans le second cas il est constaté chaque jour que les produits de dégradation ou de transformation en chimiothérapie anticancéreuse provoquent souvent des réactions néfastes sur l'organisme du malade (1).

Notre groupe a montré que l'amino-6 chrysène (I *a* : R = NH_2; R_1 = H) possède des propriétés cancérostatiques de même que son analogue hétérocyclique l'amino-6 diaza-4.10 chrysène (II) [(2) à (5)] :

(I) (II) (III)

Dans le même ordre d'idées nous avons préparé récemment des métabolites possibles hydroxylés et méthoxylés dérivant de (I) (6); ce sont les composés (I *b* : R = NH_2; R_1 = OH; et I *c* : R = NH_2; R_1 = OCH_3).

Dans la présente Note nous décrivons la préparation de deux substances nouvelles l'*amino*-6 *méthyl*-12 *chrysène* : (I *d* : R = NH_2 et R_1 = CH_3) et l'*hydroxy*-6 *méthyl*-12 *chrysène* : (I *e* : R = OH; R_1 = CH_3) qui ont été isolés avec de bons rendements et selon un processus commode.

Synthèse de l'amino-6 méthyl-12 chrysène (I *d*). — Le méthyl-6 chrysène (I *f* : R = CH_3; R_1 = H) est aisément préparé selon (7) puis nitré dans CH_3COOH ce qui fournit le nitro-6 méthyl-12 chrysène (I *g* : R = NO_2; R_1 = CH_3) confirmant la réactivité privilégiée observée pour la position 12 lors des attaques du noyau chrysène préalablement substitué en 6 (8); une ultime réduction par le nickel de Raney nous a permis d'isoler (I *d*) avec un rendement satisfaisant.

En appliquant la réaction de Skraup à cette amine nous avons obtenu le *pyrido*-(3'.2'-5.6) *méthyl*-12 *chrysène* (III : R = CH_3) dont le point de fusion bas est cohérent avec celui de son homologue inférieur le *pyrido*-(3'.2'-5.6) *chrysène* (III : R = H) (8) à structure dibenzo-1.2.3.4 phénanthrène.

Synthèse de l'hydroxy-6 méthyl-12 chrysène (I *e*). — Le méthoxy-6 chrysène (I *h* : R = OCH_3; R_1 = H) provient de la méthylation de l'hydroxy-6 chrysène (I *i* : R = OH; R_1 = H) isolé avec 85 % de rendement selon le protocole préconisé par un brevet allemand [9].

(I *h*) a été formylé selon Rieche [10] en aldéhyde (I *j* : R = OCH_3; R_1 = CHO) facilement réduit d'après la technique de Huang Minlon [11] en (I *k* : R = OCH_3; R_1 = CH_3) et enfin déméthylé en (I *e*).

Amino-6 méthyl-12 chrysène (I *d*). — 4 g de (I *f*) sont dissous dans 200 ml de CH_3COOH par chauffage à 40°C. Sous agitation on additionne goutte à goutte 8 ml de HNO_3 (*d* = 1,49) dans 20 ml d'acide acétique. Après 1 h le mélange réactionnel est alors dilué avec 300 ml d'eau ce qui termine la précipitation d'un composé jaune; on essore, lave à l'eau ammoniacale puis à l'eau.

(I *g*) recristallise du toluène en fines aiguilles jaunes, F 240°, Rdt 65 % ($C_{19}H_{13}NO_2$: calculé %, C 79,4; H 4,5; N 4,8; trouvé %, C 79,2; H 4,2; N 5,0).

1,4 g de (I *g*) sont solubilisés dans 500 ml d'alcool, on ajoute 10 ml d'hydrate d'hydrazine et 0,15 g de nickel de Raney et reflue durant 3 h. On filtre à chaud, concentre au 1/3 du volume; après essorage et recristallisation (éthanol) on obtient (I *d*) sous forme de fines aiguilles soyeuses jaune clair. [Rdt 60 %; F 232° ($C_{19}H_{15}N$: calculé % C 88,6; H 5,8; N 5,4, trouvé %, C 88,7; H 6,0; N 5,4).]

Pyrido (3'.2'-5.6) Méthyl-12 Chrysène (III : R = CH_3). — La réaction de Skraup appliquée à (I *d*) conduit après traitement à un résidu qui forme un *picrate* : microcristaux orangés du chlorobenzène F_{inst} 260° (décomposition par chauffage progressif à partir de 235°) ($C_{28}H_{18}N_4O_7$: calculé %, N 10,7; trouvé %, N 10,6). Le picrate décomposé fournit la *base libre* (III : R = CH_3) qui recristallise de l'alcool en microcristaux crème; halochromie jaune avec H_2SO_4; F 143° (Rdt 35 %) [III : R = H, F 126° [8]] ($C_{19}H_{15}N$: calculé %, C 88,69; H 5,87; N 5,44; trouvé %, C 88,70; H 6,13; N 5,40).

Hydroxy-6 méthyl-12 chrysène (I *e*). — A 7 g de (I *h*) dans 220 ml de CH_2Cl_2 anhydre on ajoute 9,5 ml de $TiCl_4$ en refroidissant et agitant puis enfin 12 g de dichlorométhylbutyléther. Après 4 h de contact on décompose par la glace chlorhydrique, décante, chasse le solvant, lave le résidu à l'eau et à l'alcool.

Après plusieurs recristallisations du benzène on isole de fins cristaux jaune clair de (I *j*) : F 184°; halochromie orangée dans H_2SO_4 ($C_{20}H_{14}O_2$: calculé %, C 83,9; H 4,9; trouvé %, C 84,0; H 5,0); Rdt 65 %.

Spectre RMN. — Proton du CHO, singulet à 618 Hz; H_1, multiplet centré à 562 Hz; H_{11}, singulet à 524 Hz; protons du OCH_3, singulet à 246 Hz.

(I *j*) fournit une *thiosemicarbazone* : fins cristaux crème (de l'éthanol), F 274° ($C_{21}H_{17}N_3OS$: calculé %, N 11,68; S 8,9; trouvé %, N 11,7; S 8,9). La réduction classique selon Huang Minlon appliquée à (I *j*) permet d'isoler (I *k*) avec 65 % de rendement : fines aiguilles jaune clair du mélange alcool-benzène (50/50), F 199°; halochromie dans H_2SO_4 orangée ($C_{20}H_{16}O$: calculé %, C 88,2; H 5,9; trouvé %, C 88,3; H 6,0).

Spectre RMN. — H_4 et H_{10} multiplet centré à 510 Hz (protons déblindés par effet angulaire); H_{11} multiplet à allure de singulet à 495 Hz; H_5, singulet à 463 Hz; protons du méthoxy, singulet à 249 Hz; protons du méthyle, doublet (couplage vinylique avec H_{11}) à 172 Hz.

Complexe avec l'anhydride tétrachlorophtalique ([12]) : fines aiguilles rouge corail (CH_3COOH), F_{inst} 230° (décomposition par chauffage progressif à partir de 190°) ($C_{28}H_{16}Cl_4O_4$: calculé %, C 60,2; H 2,8; trouvé %, C 59,9; H 2,9).

1,5 g *de méthoxy-6 méthyl-12 chrysène* (I *k*) sont chauffés 2 h au reflux dans 100 ml de CH_3COOH avec 20 ml de HBr à 40 % (*d* = 1,38) en vue de sa déméthylation.

On verse dans l'eau, essore, lave à l'eau et recristallise du benzène : Fines paillettes incolores [Rdt 50 % de (I *e*)], F 209°; halochromie rouge orangé avec H_2SO_4 ($C_{19}H_{14}O$: calculé %, C 88,3; H 5,4; trouvé %, C 88,1; H 5,4).

En résumé : Nous dirons que les amino-6 et hydroxy-6 méthyl-12 chrysène non encore décrits se préparent facilement avec de bons rendements.

Les points de fusion sont pris au bloc Maquenne et non corrigés. Les spectres RMN ont été mesurés sur appareil « Varian A 60 » avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

(*) Séance du 27 août 1973.

(1) Réunion plénière annuelle de l'Organisation Européenne pour la Recherche sur le traitement du Cancer, C. N. R. S., 29 juin 1973.

(2) G. RUDALI, N. P. BUU HOÏ et A. LACASSAGNE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2020.

(3) GROUPE EUROPÉEN DU CANCER DU SEIN, *Europ. J. Cancer*, 3, 1967, p. 75.

(4) P. PAYET, M. SANKALE, O. BAO et A. M. SAW, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 147, 1963, p. 279.

(5) DO CAO THANG, N. B. BUU HOÏ et P. JACQUIGNON, *Chimie thérapeutique*, 1971, p. 6.

(6) DO CAO THANG, CAO XUAN CAN, N. P. BUU HOÏ et P. JACQUIGNON, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1570.

(7) N. P. BUU HOÏ, P. JACQUIGNON et J. P. HOEFFINGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3808.

(8) N. P. BUU HOÏ, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 721.

(9) Deutsches Reich Patentamt n° 517.264, 1931.

(10) A. RIECHE, H. GROSS et E. HOFT, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 93, 1960, p. 8.

(11) HUANG-MINLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

(12) N. P. BUU HOÏ et P. JACQUIGNON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 488.

Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
Institut Lannelongue,
Centre de Recherche
sur la Cancérogénèse chimique et hormonale,
27, *rue Diderot,*
92170 *Vanves.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des deux énantiomères* R *et* S *d'un diester* 1.2 *du glycérol*. Note (*) de MM. **Jean-Yves Rouault, Claude Morpain**, Mlle **Madeleine Tisserand** et M. **Ernest Cerutti**, transmise par M. Georges Champetier.

Par une suite de transformations convenables à partir du D (—)-mannitol, les auteurs ont pu obtenir les deux inverses optiques du benzoyloxy-3 paratoluène sulfonyloxy-2 propanol.

La préparation d'esters du glycérol de structure non ambiguë a toujours été délicate, du fait que les groupements acylés peuvent se transposer assez facilement [(1), (2), (3)].

Les méthodes de préparation que nous présentons ci-dessous apportent la possibilité de fixer en des positions bien déterminées des composants aroyloxy ou arylsulfonyloxy différents.

Le principe de la méthode de préparation de l'énantiomètre R est résumé par le schéma A.

CH_2OH–HO–CH–HO–CH–HC–OH–HC–OH–CH_2OH —Acétone ($ZnCl_2$)→ (I) : $(CH_3)_2C\langle O–CH_2, O–CH\rangle$–HO–CH–HC–OH–HC–O, H_2C–O$\rangle C(CH_3)_2$ —$Pb(CH_3COO)_4$ puis $NaBH_4$→ 2 (II) : CH_2OH–HC–O, H_2C–O$\rangle C(CH_3)_2$

—C_6H_5COCl (pyridine)→ (III) : $CH_2OCOC_6H_5$–HC–O, H_2C–O$\rangle C(CH_3)_2$ ⇄ (HCl 0,5 N →; ← Acétone ($ZnCl_2$)) (IV) : $CH_2OCOC_6H_5$–HCOH–CH_2OH —$(C_6H_5)_3CCl$ (pyridine)→

(V) : $CH_2OCOC_6H_5$–HCOH–$CH_2OC(C_6H_5)_3$ —Chlorure de tosyle (pyridine)→ (VI) : $CH_2OCOC_6H_5$–$HCOSO_2C_6H_4CH_3$–$CH_2OC(C_6H_5)_3$ —H_2 (Pd)→ ; ←C_6H_5COCl (pyridine)—

(VII R) : $CH_2OCOC_6H_5$–H–C–$OSO_2C_6H_4CH_3$–CH_2OH F = 87°C $[\alpha]_D^{20} = -27°$ (pyridine)

Schéma A

La structure et la pureté optique du monoglycéride (IV) et du diester (VII R) ont été confirmées de la manière suivante :

a. Par action de l'acétone sur le composé (IV) en présence de chlorure de zinc, nous obtenons le composé (III) avec les mêmes constantes physiques.

b. La condensation du chlorure de trityle sur (VII R) donne de nouveau (VI) avec le même point de fusion et le même pouvoir rotatoire que lorsqu'il est préparé à partir de (IV).

L'énantiomère S a été préparé suivant le schéma B. Cette voie est plus rapide que la précédente, car il n'est plus nécessaire de protéger par tritylation une fonction alcool primaire de monoglycéride, ni par suite de la libérer par hydrogénolyse, ce qui constitue toujours une opération délicate.

CH_2OH–HO–CH–HO–CH–HC–OH–HC–OH–CH_2OH $\xrightarrow[\text{(pyridine)}]{2\ C_6H_5COCl}$ $CH_2OCOC_6H_5$–HO–CH–HO–CH–HC–OH–HC–OH–$CH_2OCOC_6H_5$ (VIII) $\xrightarrow[(CuSO_4)]{\text{Acétone}}$ $CH_2OCOC_6H_5$–HO–CH–(O–CH, HC–O)$>C(CH_3)_2$–HC–OH–$CH_2OCOC_6H_5$ (IX)

$\xrightarrow[\text{(pyridine)}]{\text{2 Chlorure de tosyle}}$ $CH_2OCOC_6H_5$–TsOCH–(O–CH, HC–O)$>C(CH_3)_2$–HCOTs–$CH_2OCOC_6H_5$ (X) $\underset{\text{Acétone }(CuSO_4)}{\overset{H_3C\text{-}CO_2H,\ HCl\text{ conc}}{\rightleftarrows}}$ $CH_2OCOC_6H_5$–TsO CH–HO–CH–HC–OH–HC OTs–$CH_2OCOC_6H_5$ (XI)

$\xrightarrow[\text{puis }NaBH_4]{NaIO_4}$ 2 CH_2OH–H–C–$OSO_2C_6H_4CH_3$–$CH_2OCOC_6H_5$ (VII S) F = 88°C $[\alpha]_D^{20} = +27{,}3°$ (pyridine)

Schéma B

Le composé (VII S) isolé suivant ce schéma B est l'inverse optique de (VII R). Le fait d'obtenir (VII R) et (VII S) par deux méthodes totalement différentes avec le même pouvoir rotatoire en valeur absolue nous permet de supposer que (VII R) et (VII S) sont bien optiquement purs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE :

(I) *Diacétone*-1.2; 5.6 D (—)-*mannitol* : Il est obtenu par la méthode de E. Baer ([4]).

(II) S (+)-*diméthyl*-2.2 *méthylol*-4 *dioxolanne*-1.3 : On oxyde (I) par le tétracétate de plomb; l'aldéhyde intermédiairement formé est réduit immédiatement par le borohydrure de sodium en milieu acétate d'éthyle. Rdt 70 %.

(III) R (+)-*diméthyl*-2.2 *benzoyloxyméthyl*-4 *dioxolanne*-1.3 : On le synthétise par la méthode de H. O. L. Fischer et E. Baer ([5]), et on l'obtient avec les mêmes caractéristiques physiques que ces auteurs.

(IV) R (—)-*benzoyloxy*-3 *propanediol*-1.2 : L'hydrolyse de (III) en milieu acide chlorhydrique 0,5 N conduit au R (—)-benzoyloxy-3 propanediol-1.2 avec un rendement en produit brut de 93 %; F 66°C.

$[\alpha]_{589}^{20} - 15{,}5°$; $[\alpha]_{578}^{20} - 16{,}2°$; $[\alpha]_{546}^{20} - 17{,}8°$; $[\alpha]_{436}^{20} - 30{,}4°$ (C = 0,00605 g/cm^3; pyridine).

Analyse : $C_{10}H_{12}O_4$ (196), calculé %, C 61,22; H 6,12; trouvé %, C 61,41, H 6,16.

(V) R (−)-*benzoyloxy*-1 *triphénylméthoxy*-3 *propanol*-2 : On le prépare par action du chlorure de trityle sur (IV) en présence de pyridine. Rendement en produit brut : 76 %. Après recristallisation dans l'oxyde de butyle, il fond à 100°C [(6), F 90°C, $[\alpha]_D - 22{,}1°$].

$[\alpha]_{589}^{20} - 20{,}4°$; $[\alpha]_{578}^{20} - 21{,}1°$; $[\alpha]_{546}^{20} - 24{,}2°$; $[\alpha]_{436}^{20} - 41{,}8°$ (C = 0,0124; pyridine).

Analyse : $C_{29}H_{26}O_4$ (438), calculé %, C 79,45; H 5,93; trouvé %, C 79,33; H 5,97.

(VI) R (−)-*benzoyloxy*-1 *paratoluènesulfonyloxy*-2 *triphénylméthoxy*-3 *propane* : La condensation du chlorure de tosyle en présence de pyridine sur (V) conduit à (VI) avec un rendement de 65 %; F 167°C.

$[\alpha]_{589}^{20} - 21{,}2°$; $[\alpha]_{578}^{20} - 22{,}4°$; $[\alpha]_{546}^{20} - 24{,}7°$; $[\alpha]_{436}^{20} - 42{,}2°$ (C = 0,0115; pyridine).

Analyse : $C_{36}H_{32}O_6S$ (592), calculé %, C 72,97; H 5,40; S 5,40; trouvé %, C 72,96; H 5,54; S 5,46.

(VII R) R (−)-*benzoyloxy*-3 *paratoluènesulfonyloxy*-2 *propanol* : L'hydrogénolyse de (VI) en présence de palladium préparé selon Verkade (7) donne le diester. 1.2 (VII R) avec un rendement de 70 %; F 87°C.

$[\alpha]_{589}^{20} - 14{,}2°$; $[\alpha]_{578}^{20} - 15°$; $[\alpha]_{546}^{20} - 17°$; $[\alpha]_{436}^{20} - 29{,}4°$ (C = 0,02; chloroforme).

$[\alpha]_{589}^{20} - 27°$; $[\alpha]_{578}^{20} - 29{,}1°$; $[\alpha]_{546}^{20} - 32{,}4°$; $[\alpha]_{436}^{20} - 54{,}8°$ (C = 0,066; pyridine).

Analyse : $C_{17}H_{18}O_6S$ (350), calculé %, C 58,28; H 5,14; S 9,14; trouvé %, C 58,24; H 5,30; S 9,24.

(VIII) *Dibenzoyl*-1.6 D (−)-*mannitol* : Nous avons suivi le mode opératoire de P. Brigl et H. Grüner; F 182°C, $[\alpha]_D^{20} + 15{,}8°$.

(IX) *Dibenzoyl*-1.6 *acétone*-3.4 D (−)-*mannitol* : Par condensation de l'acétone sur (VIII) en présence de sulfate de cuivre anhydre, nous avons isolé (IX) avec un rendement de 70 %, F 96°C.

$[\alpha]_{589}^{20} + 24{,}5°$; $[\alpha]_{578}^{20} + 25{,}8°$; $[\alpha]_{546}^{20} + 30°$; $[\alpha]_{436}^{20} + 46{,}7°$ (C = 0,0133; pyridine).

Analyse : $C_{23}H_{26}O_8$ (430), calculé %, C 64,18; H 6,05; trouvé %, C 64,02; H 6,04.

(X) *Dibenzoyl*-1.6 *diparatoluènesulfonyl*-2.5 *acétone*-3.4 D (−)-*mannitol* : La condensation de deux moles de chlorure de tosyle sur (IX) en présence de pyridine conduit à (X). Rdt 68 %; F 99°C.

$[\alpha]_{589}^{20} + 27°$; $[\alpha]_{578}^{20} + 28{,}1°$; $[\alpha]_{546}^{20} + 32{,}2°$ (C = 0,0332; chloroforme).

Analyse : $C_{37}H_{38}O_{12}S_2$ (738), calculé %, C 60,16; H 5,14; S 8,67; trouvé %, C 60,13; H 5,24; S 8,06.

(XI) *Dibenzoyl*-1.6 *diparatoluènesulfonyl*-2,5 D (−)-*mannitol* : Il est isolé par hydrolyse en milieu acide chlorhydrique concentré et acide acétique de (X) avec un rendement de 78 %. F 123°C.

$[\alpha]_{589}^{20} - 32{,}8°$; $[\alpha]_{578}^{20} - 34{,}1°$; $[\alpha]_{546}^{20} - 39{,}5°$ (C = 0,0268; chloroforme).

Analyse : $C_{34}H_{34}O_{12}S_2$ (698), calculé %, C 58,45; H 4,87; S 9,16; trouvé %, C 58,49; H 5,08; S 9,27.

(VII S) S (+)-*benzoyloxy*-3 *paratoluènesulfonyloxy*-2 *propanol* : L'oxydation de (XI) par le métapériodate de sodium, puis la réduction de l'aldéhyde intermédiaire par le borohydrure de sodium, conduisent à (VII S) avec un rendement de 70 %; F 88°C.

$[\alpha]^{20}_{589}+27{,}3°$; $[\alpha]^{20}_{578}+29{,}3°$; $[\alpha]^{20}_{546}+34{,}5°$; $[\alpha]^{20}_{436}+56{,}8°$ (C = 0,106; pyridine).

Analyse : $C_{17}H_{18}O_6S$ (350), calculé %, C 58,28; H 5,14; S 9,14; trouvé %, C 57,77; H 5,22; S 9,12.

CONCLUSION. — Ces méthodes devraient pouvoir s'appliquer à la préparation d'autres diesters-1.2 du glycérol R et S, et constituer également une voie d'accès intéressante à des triesters énantiomères à trois composants acides différents, par action d'un chlorure d'acide approprié sur les diesters précédents.

(*) Séance du 27 août 1973.

(1) O. E. VAN LOHUISEN et P. E. VERKADE, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 133.
(2) D. BUCHNEA, 18e *International Congr. pure appli. Chem.*, Montréal, 1961.
(3) M. TISSERAND, *Thèse Sciences*, Besançon, 1967.
(4) E. BAER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 338.
(5) E. BAER et H. O. L. FISCHER, *J. Biol. Chem.*, 128, 1939, p. 463.
(6) E. BAER, I. B. CUSHING et H. O. L. FISCHER, *Can. J. Research*, 21 B, 1943, p. 119.
(7) P. E. VERKADE, W. D. COHEN et A. K. VROEGE, *Rec. Trav. Chim.*, 59, 1940, p. 1134.
(8) P. BRIGL et H. GRÜNER, *Chem. Ber.*, 67, 1934, p. 1972.

Institut de Chimie de l'Université de Besançon,
32, *rue Mégevand,*
25030 *Besançon-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'ouverture de la liaison carbone-oxygène, par les α-chloro éthers du chloral en présence de* $ZnCl_2$. Note (*) de M[lle] **Thérèse Pureur,** M[me] **Annette Gacoin** et M. **Pierre Mastagli,** présentée par M. Henri Normant.

L'action du chlorure de zinc, $ZnCl_2$, acide de Lewis, sur un α-chloroéther du chloral $CCl_3CHClOR$ conduit à un agent électrophile particulièrement puissant, puisque mis en présence de composés contenant la liaison carbone-oxygène, il en permet la rupture.

Cette réaction est observée avec les éthers aliphatiques $R-O-R'$, les éthers cycliques $(CH_2)_n$ (cyclisé par O), les dioxannes $O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH(R)}\rangle O$, le dioxolanne de la cyclohexanone et les esters du type lactone ou carbonate cyclique.

1. Éthers aliphatiques. — Parmi les exemples étudiés, nous citerons l'éther butylique et éthoxyheptane.

Tableau

Éther	Chloroéther	Acétal obtenu	Rdt %	Constantes physiques: É (°C/mm Hg)	Constantes physiques: n_D^{20}
$C_4H_9OC_4H_9$	$CCl_3CHClOCH_3$	$CCl_3CH(OCH_3)OC_4H_9$	15	$126/_{28}$	1,4609
		$CCl_3CH(OC_4H_9)_2$	5	$147/_{28}$	1,4568
$C_7H_{15}OC_2H_5$	$CCl_3CHClOC_2H_5$	$CCl_3CH(OC_2H_5)_2$	8	$90/_{20}$	1,4596
		$CCl_3CH(OC_2H_5)OC_7H_{15}$	30	$144/_{10}$	1,4559

L'obtention d'acétal symétrique $CCl_3-CH(OC_4H_9)_2$, s'explique par une réaction d'échange entre les radicaux méthoxy et butoxy.

2. Éthers cycliques. — Avec les éthers cycliques, on constate la formation d'acétals mixtes chlorés

$$CCl_3-CHCl-OCH_3+\underbrace{(CH_2)_n}_{O} \xrightarrow{ZnCl_2} CCl_3-CH(OCH_3)-O(CH_2)_nCl$$

par exemple, on obtient :

pour $n = 2$: $CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl$, Rdt 30 %; $É_{16}$ 126°C; n_D^{20} 1,4840;

pour $n = 4$: $CCl_3CH(OCH_3)O(CH_2)_4Cl$, Rdt 40 %; $É_{21}$ 158°C; n_D^{20} 1,4810;

pour $n = 5$: $CCl_3CH(OCH_3)O(CH_2)_5Cl$, Rdt 30 %; $É_{21}$ 170°C; n_D^{20} 1,4870.

L'action sur l'oxyde de propylène $\underbrace{CH_3-CH-CH_2}_{O}$ conduit avec un rendement de 38 % à un mélange constitué de $CCl_3-CH(OCH_3)-OCH_2CHClCH_3$ (75 %) et de $CCl_3-CH(OCH_3)OCH(CH_3)CH_2Cl$ (25 %), $É_{20}$ 128°C.

Dans le spectre RMN de ce dernier produit, le proton acétalique montre deux signaux différents. Ceci est probablement du à la présence d'isomères optiques. Ce dédoublement n'est pas observé pour les autres acétals.

3. Les dioxannes conduisent à des acétals permettant de supposer une attaque électrophile du chloroéther sur les deux atomes d'oxygène du cycle.

$$CCl_3CHClOCH_3 + O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle O \rightarrow CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl$$

(chloro-2 éthoxy)-2
méthoxy-2 trichloro-1.1.1 éthane.

Dans le cas de dioxannes substitués, tel le méthyl-2 dioxanne, on constate une augmentation du rendement de la réaction en (chloro-2 éthoxy)-2 méthoxy-2 trichloro-1.1.1 éthane, ainsi que la formation de

$$CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2OCH(OCH_3)CCl_3 \quad (F\ 62°C),$$

alors que le reste de la molécule se transformerait en acétone.

$$CCl_3CHClOCH_3 + O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH(CH_3)}\rangle O \rightarrow CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl + CH_2{=}C(OH)-CH_3 \longleftrightarrow CH_3COCH_3$$

Pour les dioxolannes, l'étude des produits d'ouverture est complexe. Seule l'ouverture du dioxolanne de la cyclohexanone a pu être étudiée. A côté des acétals attendus, on a pu observer la présence d'un ester chloré, également isolé par M. de Nanteuil ([1]) lors de l'action de $TiCl_4$ sur le dioxolanne de la cyclohexanone.

$$CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2} + CCl_3CHClOCH_3$$

$\rightarrow$ $CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2OH$ (É$_{24}$ 155°C; n_D^{20} 1,4738; Rdt 10 %

$CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl$ (Rdt 19 %)

$CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2OCH(OCH_3)CCl_3$ (Rdt 21 %)

$CH_2\langle{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}\rangle C-(CH_2)_5COOCH_2CH_2Cl$ (É$_{15}$ 183°C; n_D^{20} 1,4827; Rdt 10 %).

Dans le cas d'esters cycliques, la réaction attendue a bien lieu ; ainsi avec la butyrolactone, on obtient :

$$CCl_3CHClOCH_3 + \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-C(=O) \end{matrix}\rangle O \rightarrow CCl_3CH(OCH_3)OC(=O)CH_2CH_2CH_2Cl$$

(Rdt 20 %),

tandis que le carbonate d'éthylène réagit avec perte d'une molécule de gaz carbonique :

$$CCl_3CHClOCH_3 + \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array}\!\!\!>C=O \rightarrow CCl_3CH(OCH_3)OCH_2CH_2Cl + CO_2$$

(Rdt 10 %).

Avec les éthers aromatiques, tel l'anisole, nous n'avons pas observé de rupture de la liaison éther phénolique, mais des produits de condensation permettant de supposer une réaction analogue à la chloroéthylation obtenue par R. Quelet [2].

$$CCl_3.CHCl\,OCH_3 + C_6H_5\text{-}OCH_3 \longrightarrow CCl_3\,CHCl\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$$ Traces F = 80 °C

$$CCl_2=C(\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3)_2$$ Rdt 10 % F = 111 °C

$$CCl_3\,CH\,(OCH_3)_2$$ Traces $E_{760} = 183$ °C

Toutes ces réactions se font équimoléculairement, en présence d'une quantité catalytique de chlorure de zinc, au reflux du produit de point d'ébullition le plus bas, durant 5 à 6 h.

Pour conclure, en présence de $ZnCl_2$, les chloroéthers du chloral réagissent sur la liaison éther avec formation du carbocation $CCl_3-\overset{+}{C}HOR$, sauf dans le cas de l'anisole, où il semble que c'est plutôt $CCl_3\overset{+}{C}HCl$ qui réagit sur le noyau aromatique.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

[1] M. de Nanteuil, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Paris, 1970.

[2] R. Quelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Mémoire 2, 1940, p. 215.

Institut Catholique de Paris,
12, *rue Cassette,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction des organomagnésiens sur les trimères de l'isocyanate de méthyle.* Note (*) de MM. **André Étienne, Georges Lonchambon, Pierre Giraudeau** et **Guy Durand**, présentée par M. Henri Normant.

L'isocyanate de méthyle se trimérise aisément, en présence de tributylphosphine, dans le dichloro - 1.2 éthane, pour donner la diméthyl - 3.5 méthylimino - 6 dioxo - 2.4 perhydro-oxadiazine-1.3.5, laquelle s'isomérise en isocyanurate de triméthyle-1.3.5. Ce composé réagit avec les organomagnésiens par un seul groupement carbonyle pour donner des triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydro-triazines-1.3.5, substituées en 2 et, notamment, des dérivés alkyl (et aryl) idéniques-2.

La préparation de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 7, composé donnant certains dérivés doués de propriétés herbicides sélectives ([1]), nous a amenés à compléter et à rectifier les résultats, déjà anciens, obtenus par Slotta et Tschesche ([2]), sur la trimérisation de l'isocyanate de méthyle **1** et ses produits de transformation.

En effet, les auteurs précités signalent que, à −20°, une solution d'isocyanate de méthyle, dans l'éther contenant une petite quantité (3 %) de triéthylphosphine comme catalyseur, fournit un mélange de deux trimères, constitué d'isocyanurate de triméthyle ou triméthyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-triazine-1.3.5 (30 %) **3**, et de diméthyl-3.5 méthylimino-6 dioxo-2.4 perhydro-oxadiazine-1.3.5 (70 %) **2**. Ce dernier produit, instable, fournit le trimère normal **3**, par chauffage, et donnerait, d'une part, avec l'eau le triméthyl-1.3.5 biuret, $CH_3NHCON(CH_3)CONHCH_3$, et, d'autre part, avec les magnésiens méthylés et éthylés, après déshydratation, les méthylène et éthylidène méthylimino-oxadiazines **4** *a* et **4** *b*.

Ayant repris ces travaux, nous avons constaté tout d'abord que la diméthyl-3.5 méthylimino-6 dioxo-2.4 perhydro-oxadiazine-1.3.5 **2** s'obtient plus facilement, en prépondérance (97 %), à la température ordinaire, à partir de l'isocyanate de méthyle dans le dichloro-1.2 éthane, en présence de tributylphosphine (PBu_3), activateur plus maniable que la triéthylphosphine. La quantité d'isocyanurate de triméthyle **3** est alors assez faible (1 à 2 %). Toutefois, dans les mêmes conditions, avec l'éther comme solvant au lieu du dichloro-1.2 éthane, la réaction est moins rapide et l'on obtient les produits **2** et **3** dans les mêmes proportions que celles indiquées par les auteurs.

L'étude des propriétés des composés **2** et **3** que nous avons effectuée donne les résultats exposés ci-dessous.

L'isomérisation de l'imino-oxadiazine **2** en l'isocyanurate **3** est réalisable, outre par la chaleur, par HCl gazeux, par les alcools et par les amines, à froid. De plus, l'eau seule ou légèrement alcaline (soude) provoque l'hydrolyse et la décarboxylation, aussi bien de l'oxadiazine **2** que de la triazine **3** en le triméthyl-1.3.5 biuret.

L'action des organomagnésiens a retenu aussi notre attention, car certains résultats de Slotta et Tschesche nous ont paru discutables. En effet, par action des bromures de méthyl et d'éthylmagnésium sur la méthylimino-oxadiazine **2** et déshydratation, les auteurs ont prétendu avoir obtenu les méthylène-2 et éthylidène-2 diméthyl-3.5 méthylimino-6 oxo-4 oxadiazines-1.2.5 **4** *a* et **4** *b*.

En réalité, nous avons constaté qu'on isole deux composés qui sont identiques à ceux que l'isocyanurate de triméthyle **3** donne avec chacun des deux magnésiens précités. De ce

fait, nous avons été amenés à admettre que ces produits n'étaient pas les oxadiazines **4** *a* et **4** *b* mais les dérivés triaziniques **6** *a* et **6** *b* en s'appuyant sur les faits relatés ci-après.

Tout d'abord, les caractéristiques spectrales (RMN et infrarouge) des produits ne s'accordent pas avec la structure oxadiazinique **4**, mais elles correspondent à celles des triazines **6**. Ainsi, en RMN, la méthylimino-oxadiazine **2**, de structure dissymétrique

a) R=H b) R=CH_3 c) R=C_6H_5

a) Z=H b) Z=OH c) Z=Cl d) Z=OCH_3

présente trois singulets distincts [δ ($CDCl_3$) = 3,11; 3 34; 3,36], dûs aux protons des groupements NCH_3, alors que pour la triazine **3**, de constitution symétrique, les trois NCH_3 correspondent à un seul singulet [δ ($CDCl_3$) = 3,4]. Pour les produits de réaction avec les magnésiens, la présence dans le spectre de deux singulets, dont les surfaces sont dans le rapport 2, correspondant au total à neuf protons, dont six identiques (NCH_3-1 et 3), diffèrent des trois autres (NCH_3-5), est l'indice d'une structure symétrique par rapport à un plan, particularité que présentent les triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydro-triazines éthyléniques en 2, **6**.

D'autre part, en infrarouge, on constate une grande similitude spectrale de la méthylimino-oxadiazine **2** [bandes NCH_3 (2 950 cm^{-1}), CO (1 720 cm^{-1}), CN (1 695 cm^{-1}), $-CO-O-\overset{|}{C}=$ (1 830 et 1 790 cm^{-1})] et de la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 **7** ([3]) [bandes analogues à 2 970, 1 715, 1 700, 1 825 et 1 790 cm^{-1}]; ces fréquences sont en accord avec celles qui sont indiquées dans la littérature pour des enchaînements semblables.

Nous avons isolé les composés formés en premier lieu dans l'action des bromures de méthyl et d'éthylmagnésium, à la fois sur la méthylimino-oxadiazine-**2** et sur l'isocyanurate de triméthyle **3** (traitement du produit magnésien par l'eau contenant du chlorure d'ammonium). Les seuls alcools respectivement isolés **5** *a* et **5** *b* sont déshydratés en les éthyléniques **6** *a* et **6** *b*, par azéotropie, avec le toluène comme entraîneur.

On peut signaler encore, que le chlorure de benzylmagnésium fournit aussi, à partir de **2** et **3**, un seul alcool **5** *c*. Toutefois, la déshydratation azéotropique s'avère moins facile qu'avec les produits **5** *a* et **5** *b*, mais elle s'effectue quantitativement, au moyen d'acide sulfurique concentré, pour donner la triméthyl-1.3.5 benzylidène-2 dioxo-4.6 perhydro-triazine-1.3.5 **6** *c*.

Quant au bromure de phénylmagnésium, sur les réactifs **2** et **3**, il donne uniquement la triméthyl-1.3.5 hydroxy-2 phényl-2 dioxo-4.6 perhydro-triazine-1.3.5 **8** *b*, composé déjà obtenu (4) par action du magnésien phénylé sur l'isocyanurate de triméthyle **3**. Le composé **8** *b* est transformé par PCl_3 en le dérivé chloré correspondant, la triméthyl-1.3.5 chloro-2 phényl-2 dioxo-4.6 perhydro-triazine-1.3.5 **8** *c*. L'halogène de ce produit semble très mobile puisqu'il réagit très facilement avec les alcools, le méthanol en particulier, pour donner la triméthyl-1.3.5 méthoxy-2 phényl-2 dioxo-4.6 perhydro-triazine-1.3.5 **8** *d*.

Toutefois, l'action de quelques réducteurs ne permet pas d'éliminer le chlore et d'obtenir la triméthyl-1.3.5 phényl-2 dioxo-4.6 perhydro-triazine-1.3.5 **8** *a*. Ainsi, l'hydrogénation catalytique (H_2 avec nickel de Raney ou palladium sur Al_2O_3) ne donne aucune réaction à la température ordinaire et le zinc en présence d'acide chlorhydrique transforme incomplètement le réactif en l'isocyanurate de triméthyle **3**.

Il est à signaler cependant, que le produit **8** *a* a pu être obtenu par un autre procédé qui sera décrit ultérieurement [condensation du benzaldéhyde avec le triméthyl-1.3.5 biuret (5)] et qu'il donne par action du chlorure de sulfuryle, en milieu tétrachlorure de carbone, le dérivé chloré **8** *c*.

De tous ces faits, on conclut que la méthylimino-oxadiazine **2** et l'isocyanurate de triméthyle **3** présentent la même réactivité, correspondant à une isomérisation du premier réactif en le second sans que la réaction inverse ait lieu.

Enfin, en ce qui concerne l'action des organo magnésiens mentionnés, on voit qu'un seul des groupes carbonyle fournit l'alcool correspondant **5**. Toutefois, à la température ambiante, ou à l'ébullition dans l'éther ou dans le tétrahydrofuranne comme solvant, un excès de bromure de méthylmagnésium provoque la dégradation des composés **2** et **3**, avec formation de N-méthylacétamide, $CH_3NHCOCH_3$. Avec les organolithiens et, en particulier avec le phényllithium, les composés **2** et **3** ne donnent que des produits de dégradation : le N-méthylbenzamide, $C_6H_5CONHCH_3$, et le triphénylcarbinol.

De même, les bromures de méthyl et de phénylmagnésium réagissent, à −20°, sur le composé méthylénique **6** *a* avec formation de N-méthylacétamide, dans le premier cas, et de N, N'-diméthyl N-benzoylurée, $C_6H_5CON(CH_3)CONHCH_3$ (6), dans le deuxième cas.

Un certain nombre d'autres produits ont été préparés à partir des composés éthyléniques **6** *a*, **6** *b* et **6** *c*. Ils feront l'objet d'une autre publication.

COMPOSÉS OBTENUS

Triméthyl-1.3.5 *dioxo*-4.6 *perhydro-triazines*-1.3.5

		F_{inst} (°C)
5 *a*.	Hydroxy-2 méthyl-2 ($C_7H_{13}N_3O_3$)	80
5 *b*.	Hydroxy-2 éthyl-2 ($C_8H_{15}N_3O_3$)	120
5 *c*.	Hydroxy-2 benzyl-2 ($C_{13}H_{17}N_3O_3$)	191
6 *a*.	Méthylène-2 ($C_7H_{11}N_3O_2$)	140
6 *b*.	Éthylidène-2 ($C_8H_{13}N_3O_2$)	110
6 *c*.	Benzylidène-2 ($C_{13}H_{15}N_3O_2$)	156
8 *a*.	Phényl-2 ($C_{12}H_{15}N_3O_2$)	124 et 124 (5)
8 *b*.	Hydroxy-2 phényl-2 ($C_{12}H_{15}N_3O_3$)	162 et 162 (4)
8 *c*.	Chloro-2 phényl-2 ($C_{12}H_{14}N_3O_2Cl$)	212
8 *d*.	Méthoxy-2 phényl-2 ($C_{13}H_{17}N_3O_2$)	114

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) A. Étienne et B. Bonte, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 983.

(2) K. H. Slotta et R. Tschesche, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 295 et 1011.

(3) Produit obtenu par action du CO_2 sur l'isocyanate de méthyle en présence de PBu_3 à — 40° dans l'éther [*voir* (1)].

(4) H. Sobotka et B. Bloch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2606.

(5) A. Étienne et B. Bonte, Travaux non encore publiés.

(6) A notre connaissance, ce produit, F_{inst} 98°, n'avait pas été décrit.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris-Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréosélectivité de la condensation aldolique : réaction du benzaldéhyde et de phénylchloracétates d'alcoyle.* Note (*) de Mlle **Georgette Kyriakakou** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Henri Normant.

L'influence du cation associé à l'anion dérivé des phénylchloracétates d'alcoyle sur la stéréosélectivité de la condensation aldolique a été étudiée.

Lors d'une étude de la stéréochimie de la condensation du benzaldéhyde et d'anions α chlorés **1** (R' = H, CH_3) [(1), (2)] nous avons constaté que la stéréosélectivité de la réaction est indépendante du cation associé à l'anion **1** (Li, Na, K) et du solvant (éther, *t* BuOH-éther, THF, HMPT) : nous avons interprété ces résultats en admettant, d'une part que l'état de transition est proche des réactifs et d'autre part que l'anion **1** est sous forme pyramidale.

Afin d'étayer cette hypothèse nous avons tenté de modifier la géométrie de l'anion. Nous avons remplacé le groupe alkyle par un groupement Ph apte à délocaliser la charge et donc à aplanir l'anion. Nous examinons dans ce travail la réaction du benzaldéhyde et des phénylchloracétates d'alcoyle en milieu basique, réaction qui met en jeu l'anion **1** (R' = Ph).

Afin de déterminer la stéréosélectivité de la condensation aldolique, il nous a fallu au préalable définir des conditions de contrôle cinétique : en effet, Zimmerman et Ahramjian (3) ont montré que dans *t* BuOH/*t* BuOK à 25°C l'aldolisation est réversible.

Rappelons que la condensation aldolique, est susceptible de conduire à deux oxyanions diastéréoisomères **2** et **3** qui peuvent éventuellement subir dans le milieu une SN_2 intramoléculaire pour donner respectivement les époxyesters **4** et **5**.

Lorsque l'on parvient à ralentir l'étape de la cyclisation l'hydrolyse du milieu réactionnel conduit aux halohydrines **6** et **7** correspondantes à **2** et **3**, accompagnées ou non des époxyesters **4** et **5**. Ces composés sont dosables par RMN (5).

Afin de mettre en évidence une éventuelle réversibilité de l'aldolisation, les halohydrines **6** et **7** sont placées dans le milieu réactionnel soit en présence de *m*-chlorobenzaldéhyde — en quel cas on met en évidence par CCM les époxydes *m*-chlorés — soit sans aldéhyde compétitif, en quel cas, après hydrolyse du milieu réactionnel, on retrouve le phénylchloracétate de départ que l'on caractérise [(1), (3)].

Ph(H)C(OH)—C(Cl)(COOR)(Ph) **6**   Ph(H)C(OH)—C(Cl)(Ph)(COOR) **7**

a. Réactions dans le HMPT a 25°C. — Quelque soit le phénylchloracétate de départ ($R = CH_3$, C_2H_5, $t\ C_4H_9$) on obtient le seul époxyde **4** accompagné, pour $R = C_2H_5$ et $t\ C_4H_9$, de l'acide correspondant. Nous avons constaté que la formation de **2** est irréversible, alors que celle de **3** est réversible. Les résultats dans le HMPT ne sont donc pas significatifs.

b. Réactions en milieu peu polaire. — Nous avons pu mettre au point pour les différents cations les conditions où l'anion **1** se forme sans qu'il y ait réversibilité.

— Pour K^+ : KO *t* Bu dans THF à −80°C.

— Pour Na^+, Li^+ le triméthylsilylamidure de sodium ou de lithium dans THF à −80°C (6).

Dans ces cas l'anion est préformé à −80°C et le benzaldéhyde est ajouté à cette même température pendant 10 à 15 mn.

Nous avons vérifié que dans toutes ces conditions la condensation est irréversible. (Si la température est supérieure à −60°C ou le temps de réaction supérieur à 30 mn, la réversibilité se manifeste).

Résultats et discussion. — La stéréosélectivité de la condensation aldolique (2−3)/(2+3) est portée dans le tableau.

Tableau

Stéréosélectivité obtenue lors de la réaction de **1** (R' = Ph) *avec le benzaldéhyde*

R	Li	Na	K	MgX (4)
CH_3	70 %	24 %	0 %	30 %
C_2H_5	70	24	0	30
$t\ C_4H_9$	70	40	25	30

Ce tableau montre que la nature du cation associé à l'anion **1** influence la stéréosélectivité de la condensation aldolique. Ces résultats sont donc très différents de ceux obtenus avec les chloracétates et les chloropropionates.

Ils sont, par contre, analogues à ceux de Dubois et Dubois (7) ou de Dubois et Fort (8) : ces auteurs ont constaté un effet de cation sur la stéréosélectivité de la condensation aldolique d'énolates de la cyclopentanone et d'aldéhydes aliphatiques.

On peut donc penser que dans le cas des anions **1** (R = Ph) les entités réagissantes seraient planes, tout comme dans le cas des énolates de cétones (7), (8), (9).

Dans le cadre de l'application de la théorie des perturbations à la réactivité (10), on peut considérer que l'absence de stéréosélectivité observée avec les chloracétates et les chloro-

propionates (1), le chloracétonitrile (11), et les oxydes de phosphine chlorométhylés (12), est due au fait que la réaction est sous contrôle des charges (la charge négative de **1** est localisée dans une orbitale σ de niveau énergétique bas). Par contre dans le cas des phénylchloracétates ou des énolates de la cyclopentanone [(7), (8), (9)] l'anion formé est plutôt plan [la charge négative est dispersée et l'orbitale la plus haute occupée est de niveau énergétique plus élevé (orbitale π)], la réaction serait alors sous contrôle d'interactions orbitalaires, d'où apparition de la stéréosélectivité (13).

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4965.
(2) M. C. Roux-Schmitt, Résultats inédits.
(3) H. E. Zimmerman et L. Ahramjian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5459.
(4) G. Kyriakakou, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *J. Organomet. Chem.*, 47, 1973, p. 315.
(5) V. R. Valente et J. L. Wolfhagen, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2509.
(6) J. Villieras, D. Payan, Y. Angelova et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, 42, 1972, p. C 5.
(7) J. E. Dubois et M. Dubois, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1567.
(8) J. E. Dubois et J. F. Fort, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1665.
(9) J. E. Dubois et P. Fellmann, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1307.
(10) R. F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 1973, p. 366.
(11) B. Deschamps et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3959.
(12) G. Lavielle, M. Carpentier et P. Savignac, *Tetrah. Lett.*, 1973, p. 173.
(13) Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 29, 1973 (sous presse); B. Deschamps, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrah. Lett.*, 1973, p. 527.

Groupe de Recherches nº 12 du C. N. R. S.,
B. P. nº 28,
94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dialdéhydes pyrroliques.*

Note (*) de MM. **Michel Farnier** et **Pierre Fournari** (1), présentée par M. Henri Normant.

Les dialdéhydes pyrroliques-2.3 et 3.4 peuvent être obtenus par réduction, respectivement, de l'aldéhyde-2 thioester-3 et du dithioester-3.4. Une méthode de blocage du groupe formyle en série pyrrolique est indiquée.

En série pyrrolique, deux des quatre dialdéhydes isomères :

OHC — (4, 3, 5, N, 2; H) — CHO

ont déjà été synthétisés : les dialdéhydes-2.5 [(2), (3)] et 2.4 [(4), (5)].

Chacun de ces produits a pu être obtenu par réduction sélective du thioester aldéhyde correspondant. Cette méthode a été étendue aux composés de structure convenable aux fins d'accéder aux dialdéhydes-2.3 et 3.4 [Notons que leurs analogues N-méthylés ont été récemment signalés (6)].

SYNTHÈSE DU PYRROLEDICARBALDÉHYDE-2.3. — Ce composé a été préparé à partir du formyl-2 pyrrolecarboxylate-3 d'éthyle, **1**, (7), par cette suite de réactions :

1 (3-$CO_2C_2H_5$, 2-CHO, N-H) $\xrightarrow{HO^{\ominus}}$ **2** (3-CO_2H, 2-CHO) $\xrightarrow{SOCl_2, C_2H_5SH}$ **3** (3-$COSC_2H_5$, 2-$CH(SC_2H_5)_2$) $\xrightarrow{HgCl_2,\ CdCO_3}$ **5** (3-$COSC_2H_5$, 2-CHO)

3 $\xrightarrow{réd}$ **4** (3-CHO, 2-CH_3)

5 $\xrightarrow{réd}$ **6** (3-CHO, 2-CHO)

L'obtention de l'acide formyl-2 pyrrolecarboxylique-3, **2** ($C_6H_5NO_3$, F 245°C) s'effectue aisément par hydrolyse alcaline de **1**.

Lorsqu'on traite cet acide aldéhyde par le chlorure de thionyle et le thioéthanol, on obtient :

— soit l'acide [(bis-éthylthio) méthyl]-2 pyrrolecarboxylique-3 ($C_{10}H_{15}NO_2S_2$, F 153°C) lorsqu'on ajoute le chlorure de thionyle à une suspension de **1** dans le thioéthanol (Rdt 80 %);

— soit le [(bis-éthylthio) méthyl]-2 pyrrolethiocarboxylate-3 d'éthyle, **3** ($C_{12}H_{19}NOS_3$, F 29-30°C) lorsque le composé **1**, en solution dans le benzène, est traité successivement par le chlorure de thionyle et par un excès d'une solution pyridinique de thioéthanol (Rdt 72 %).

La réduction (nickel de Raney) du composé **3** conduit au méthyl-2 pyrrolecarbaldéhyde-3, **4**; pour accéder au dialdéhyde-2.3, il est nécessaire d'opérer la réduction au départ d'un produit porteur d'un groupe formyle libre. La coupure du thioacétal est aisément réalisée selon Baxter (8) et le formyl-2 pyrrolethiocarboxylate-3 d'éthyle, **5** ($C_8H_9NO_2S$, F 143°C) est obtenu avec un rendement de 70 %.

La réduction de **5** donne naissance à plusieurs produits dont le pyrroledicarbaldéhyde-2.3, **6** ($C_6H_5NO_2$, F 120°C).

La voie utilisée pour l'obtention du dialdéhyde-2.3 passe par l'intermédiaire du thioacétal thioester **3**. Or, en série pyrrolique, le problème du blocage d'un groupe formyle — problème qui a retenu l'attention d'un certain nombre de chercheurs (9) — n'avait pu être résolu aisément; nous avons vérifié que la méthode de dithioacétalisation indiquée pour le passage **2** → **3** s'appliquait à divers aldéhydes pyrroliques. Les résultats de cette étude feront l'objet d'une publication ultérieure.

SYNTHÈSE DU PYRROLEDICARBALDÉHYDE-3.4. — Le produit de départ a été, non l'aldéhyde thioester-3.4, mais le dithioester-3.4, **7**, obtenu par une méthode voisine de celle signalée par Anderson (10). La réduction de ce dithioester peut être schématisée selon :

H_5C_2SOC, $COSC_2H_5$ (**7**) → OHC, $COSC_2H_5$ (**8**) + OHC, CHO (**9**) + CHO (**10**)

Après réduction, le milieu réactionnel contient :

– du formyl-4 pyrrolethiocarboxylate-3 d'éthyle, **8** ($C_8H_9NO_2S$, F 91°C);

– du pyrroledicarbaldéhyde-3.4, **9** ($C_6H_5NO_2$, F 192°C);

– et du pyrrolecarbaldéhyde-3, **10**.

Les proportions relatives des produits **8**, **9** et **10** dépendent essentiellement des conditions opératoires utilisées.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) Avec la collaboration technique de M. Max Fontesse.

(2) J. BERGMAN, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4723.
(3) T. M. CRESP et M. V. SARGENT, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, p. 807.
(4) C. E. LOADER et H. J. ANDERSON, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3879.
(5) P. FOURNARI, M. FARNIER et C. FOURNIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 283.
(6) J. DUFLOS, G. QUEGUINER et P. PASTOUR, *L'actualité chimique*, 1973, n° 2, p. 65.
(7) E. BISAGNI, J.-P. MARQUET et J. ANDRÉ-LOUISFERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 637.
(8) R. A. BAXTER, G. T. NEWBOLD et F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 370.
(9) H. J. ANDERSON et H. NAGY, *Canad. J. Chem.*, 50, 1972, p. 1961.
(10) J. K. GROVES, N. E. CUNDASAWMY et H. J. ANDERSON, *Canad. J. Chem.*, 51, 1973, p. 1089.

Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., U. E. R.-M. I. P. C., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21000 Dijon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'iodures d'alkylcalcium sur quelques dérivés carbonylés.* Note (*) de MM. **Maurice Chastrette** et **Robert Gauthier**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation d'un organocalcique avec un composé insaturé comportant un groupe carbonyle ou nitrile, est favorisée si le réactif est placé dans le milieu lors de la synthèse de l'organométallique. Ceci est attribué à la réactivité plus grande de l'organocalcique en solution, l'organocalcique précipité étant peu réactif.

Lorsque nous avons entrepris d'étudier les réactions des organocalciques, notre choix s'est porté tout d'abord sur les réactions avec les cétones ([1]) qui permettent de comparer la réactivité des organocalciques à celle des organomagnésiens. Nous avons montré que, dans ce cas, la méthode Barbier, qui consiste à placer le réactif dans le milieu pendant la synthèse de l'organocalcique, permet de favoriser très nettement la réaction d'addition par rapport au mode opératoire habituel (méthode Grignard). Nous décrivons dans ce travail les résultats obtenus en condensant selon la méthode Barbier divers réactifs : benzaldéhyde, chlorure de benzoyle, acétate d'éthyle, benzonitrile, anhydride carbonique.

RÉSULTATS. — Nous opérons, comme cela a été décrit pour les cétones ([1]), dans le tétrahydrofuranne (THF) à basse température (— 30°C). L'iodure d'alkyle, en solution 0,5 M, est utilisé en quantité stœchiométrique vis-à-vis du calcium, de même que le réactif antagoniste.

Réaction avec le benzaldéhyde. — Nous présentons dans le tableau les résultats de la réaction de l'iodure de méthylcalcium sur le benzaldéhyde. La méthode Grignard conduit surtout à l'alcool de réduction. L'alcool d'addition se forme avec un rendement de 16 %, proche de celui obtenu par d'autres auteurs [([2]), ([3]), ([4])]. Au contraire, la méthode Barbier permet d'obtenir 57 % d'alcool d'addition. Nous avons également observé la formation d'acétophénone et de phényl-2 propanol-2 provenant de la réaction de Meerwein-Pomdorf sur environ 4 % du benzaldéhyde introduit.

TABLEAU

Réaction de l'iodure de méthylcalcium sur le benzaldéhyde

Solvant	*t* (°C)	Produits obtenus	Rdt (%)	Réf.
Et_2O	35	C_6H_5—CHOH—CH_3	28	([2])
THF	— 50	C_6H_5—CHOH—CH_3	10	([3])
THF	?	C_6H_5—CHOH—CH_3	10	([4])
THF	— 30	C_6H_5—CHOH—CH_3	16	(*)
		C_6H_5—CH_2OH	58	
THF (**)	— 30	C_6H_5—CHOH—CH_3	57	(*)
		C_6H_5—CH_2OH	39	
		C_6H_5—CO—CH_3 / C_6H_5—C(OH)$(CH_3)_2$	4	

(*) Ce travail.

(**) Réaction effectuée selon la méthode Barbier (les autres réactions ont été effectuées selon la méthode Grignard).

Réaction avec le chlorure de benzoyle. — La seule réaction connue concerne un organocalcique particulièrement réactif : l'iodure de phénylcalcium, qui réagit sur le chlorure de benzoyle pour donner 63 % de triphénylcarbinol ([3]).

En accord avec des résultats antérieurs ([2]), nous n'avons pas obtenu de réaction avec le chlorure d'acétyle. Par contre, en traitant selon la méthode Barbier le chlorure de benzoyle par l'iodure de méthylcalcium, nous avons obtenu l'acétophénone (5 %) et les alcools en dérivant par addition (39 %) ou réduction (2 %). Il se forme également du benzaldéhyde que nous retrouvons sous forme d'alcool benzylique après réduction (24 %). Le rendement global en cétone et produits dérivés est donc de 70 %. Nous n'avons pas cherché, à ce stade de nos travaux, à rendre la réaction plus sélective.

Réaction avec l'acétate d'éthyle. — Par réaction selon la méthode Grignard entre une mole d'ester et deux moles d'organocalcique, l'alcool tertiaire se forme avec des rendements de 19 à 26 % dans l'éther ([2]) [sauf avec l'iodure de phénylcalcium dans le THF : 80 % ([3])]. Avec l'acétate d'éthyle et l'iodure de *n*-propylcalcium, nous avons obtenu selon la méthode Barbier 30 % de pentanone-2 et environ 15 % des alcools secondaire et tertiaire en dérivant, soit un rendement global de 45 %.

Réaction avec le benzonitrile. — Glacet ([2]) a montré que dans l'éther les nitriles réagissent avec les organocalciques pour donner 30 % de cétone. Avec l'iodure de méthylcalcium et le benzonitrile, nous avons obtenu la transformation de 48 % du nitrile en cétone (31 %) et produits secondaires qui n'ont pu être identifiés avec précision. L'avantage de la méthode Barbier n'est pas aussi grand dans ce cas que dans les exemples précédents.

Réaction avec l'anhydride carbonique. — Plusieurs carbonatations d'halogénures d'alkyl- et d'aryl-calcium ont été effectuées par Bryce-Smith et Skinner ([3]). Les résultats sont très variables et conduisent à des mélanges d'acides (1 à 90 %), de cétone (9 à 21 %) et de trialkylcarbinol (15 %).

La méthode Barbier ne peut être utilisée avec l'anhydride carbonique, car ce gaz s'adsorbe à la surface du calcium métallique et inhibe remarquablement l'action de l'iodure d'éthyle. Nous avons donc synthétisé l'iodure d'éthylcalcium, puis carbonaté le milieu réactionnel. Il se forme 60 % de diéthylcétone et des traces d'alcools secondaire et tertiaire, mais pas d'acide propionique.

Réaction de métallation. — De nombreuses réactions de métallation de systèmes aromatiques ont été effectuées avec les organocalciques mixtes [([3]), ([5])]. Les produits formés sont décelés par isolement des acides obtenus après carbonatation. L'intérêt des organocalciques dans ces réactions est de pouvoir carboxyler des positions non accessibles avec les autres organométalliques ([5b]).

Nous avons repris la métallation du thiophène, déjà réalisée ([3]) avec un rendement de 21 %. En utilisant la méthode Barbier avec l'iodure de méthylcalcium nous avons obtenu, après carbonatation et traitement habituel, 34 % d'acide thiophène-2 carboxylique.

CONCLUSION. — L'application de la méthode Barbier aux réactions des organocalciques sur diverses fonctions permet d'obtenir des taux de conversion plus importants que ceux observés avec la méthode Grignard. Ceci doit être attribué au fait que l'organocalcique réagit en phase liquide dès sa formation, alors que lorsqu'il est précipité sa réactivité et sa structure sont modifiées ([1]). Toutefois, ces composés ayant une réactivité comparable à la fois aux organoalcalins et aux organomagnésiens, leurs réactions sont complexes et conduisent à des mélanges de produits.

Nous n'avons pas cherché, pour l'instant, à mettre en évidence une différence de réactivité entre les phases liquide et solide constituant l'organocalcique, mais il est très probable que, comme avec les cétones ([1]), la phase liquide permettra d'obtenir des réactions spécifiques.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

([1]) (*a*) M. Chastrette et R. Gauthier, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2013. (*b*) M. Chastrette et R. Gauthier, *J. Organomet. Chem.* (à paraître).

([2]) C. Glacet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 895.

([3]) D. Bryce-Smith et A. C. Skinner, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 577.

([4]) A. V. Bogatskii, T. K. Chumachenko, A. E. Kozhukhova et M. V. Grenaderova, *Zh. Obshch. Khim.*, 42, 1972, p. 403.

([5]) (*a*) H. Gilman, R. H. Kirby, M. Lichtenwalter et R. V. Young, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 79. (*b*) H. Gilman, A. L. Jacoby et H. A. Pacevitz, *J. Org. Chem*, 1939, p. 120. (*c*) K. A. Kocheskov, M. A. Zemlyanichenko et N. I. Sheverdina, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 11, 1971, p. 2617.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Département de Chimie organique,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une nouvelle forme du tableau de Mendeléeff.*

Note (*) de M. **Francis Perrin**, Membre de l'Académie.

Présentation d'une nouvelle forme complète et compacte du tableau de Mendeléeff, exprimant d'une façon stricte les régularités de récurrence des propriétés chimiques des éléments classés par nombre atomique croissant.

Depuis la découverte par Mendeléeff, il y a un peu plus de cent ans, de la quasi-périodicité des propriétés chimiques des éléments classés par masse atomique croissante, on a proposé bien des façons d'exprimer cette loi de récurrence par un tableau où chaque élément occupe une case, ces cases étant disposées en lignes successives de sorte que des éléments chimiquement analogues soient placés dans une même colonne. Une première difficulté tenant à la nécessité d'intervertir l'ordre de certains éléments voisins (tels l'iode et le tellure) a été depuis longtemps levée par les découvertes des nombres atomiques (Moseley, 1913) puis des isotopes (Aston, 1920), qui ont conduit à caractériser une espèce chimique non par sa masse atomique, mais par son nombre atomique égal à la charge nucléaire des isotopes, ou nuclides, qui la constituent (cette charge étant mesurée en unité électrique atomique) : la loi de récurrence de Mendeléeff s'applique strictement à la liste des éléments naturels classés par nombre atomique croissant par unité, depuis l'hydrogène, de nombre atomique 1, jusqu'à l'uranium, de nombre atomique 92. Cette liste des éléments existant dans la nature laissait trois lacunes correspondant aux nombres atomiques 43, 61 et 85. Ces lacunes ont été comblées par les découvertes du technécium (1935), du prométhium (1945) et de l'astate (1940) quand les réactions nucléaires provoquées par les neutrons sur les éléments lourds ont conduit à produire et à identifier un grand nombre de nuclides radioactifs nouveaux. En même temps a commencé la découverte d'éléments, dits transuraniens, de nombre atomique supérieur à 92, en premier lieu ceux de nombre atomique 93 et 94, le neptunium et le plutonium (Mc Millan et Seaborg, 1940).

Une difficulté plus profonde a résulté de l'existence d'une suite d'éléments chimiquement très voisins suivant le lanthane, les 14 métaux de terres rares du cérium au lutécium, alors que les premiers éléments suivant l'actinium (homologue supérieur du lanthane) le thorium, le proctatinium et surtout l'uranium ne présentent d'analogie chimique étroite ni entre eux, ni avec les premiers éléments des terres rares (cérium, praséodyme, néodyme) et ne semblaient donc pas constituer le début d'une série analogue à la série des métaux des terres rares. Cette difficulté a conduit soit à considérer que les 14 métaux des terres rares sont en quelque sorte des pseudo-isotopes devant être placés dans une même case du tableau de Mendeléeff, en général celle du lanthane, soit à admettre qu'ils n'ont pas leur place dans ce tableau, et à les inscrire à part dans une ligne isolée de 14 cases. Le thorium, le proctatinium et l'uranium, placés à la suite de l'actinium dans la dernière ligne du tableau, apparaissaient alors comme les homologues du hafnium, du tantale et du tungstène, ce

TABLEAU DE MENDELEEF

(1973)

													1 H 1	4 He 2	7 Li 3	9 Be 4	11 B 5																
										12 C 6	14 N 7	16 O 8	19 F 9	20 Ne 10	23 Na 11	24 Mg 12	27 Al 13																
										28 Si 14	31 P 15	32 S 16	35 Cl 17	40 Ar 18	39 K 19	40 Ca 20	45 Sc 21																
48 Ti 22	51 V 23	52 Cr 24	55 Mn 25	56 Fe 26	59 Co 27	58 Ni 28	63 Cu 29	64 Zn 30	69 Ga 31	74 Ge 32	75 Ar 33	80 Se 34	79 Br 35	84 Kr 36	85 Rb 37	88 Sr 38	89 Y 39																
90 Zr 40	93 Nb 41	98 Mo 42	97 Tc 43	102 Ru 44	103 Rh 45	106 Pd 46	107 Ag 47	114 Cd 48	115 In 49	120 Sn 50	121 Sb 51	130 Te 52	127 I 53	132 Xe 54	133 Cs 55	138 Ba 56	139 La 57	140 Ce 58	141 Pr 59	142 Nd 60	145 Pm 61	152 Sm 62	153 Eu 63	158 Gd 64	159 Tb 65	164 Dy 66	165 Ho 67	166 Er 68	169 Tm 69	174 Yb 70	175 Lu 71		
180 Hf 72	181 Ta 73	184 W 74	187 Re 75	192 Os 76	196 Ir 77	195 Pt 78	197 Au 79	202 Hg 80	205 Tl 81	208 Pb 82	209 Bi 83	210 Po 84	210 At 85	222 Rn 86	223 Fr 87	226 Ra 88	227 Ac 89	232 Th 90	231 Pa 91	238 U 92	237 Np 93	244 Pu 94	243 Am 95	245 Cm 96	247 Bk 97	251 Cf 98	254 Es 99	257 Fm 100	258 Md 101	255 No 102	260 Lr 103		
257 (Rf) 104	262 (Ha) 105	106	107	108	109	110	111	112	113	? 114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	? 126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137

A	Nombre de masse de l'isotope le plus abondant ou de vie moyenne la plus longue.
X	Symbole chimique.
Z	Nombre atomique.

qui exprimait d'ailleurs certaines analogies chimiques. Mais la suppression des métaux des terres rares altérait profondément la signification de la dernière partie du tableau de Mendeléeff. Elle fut pourtant en général acceptée parce qu'elle avait l'avantage pratique de limiter à 18 le nombre des colonnes de ce tableau et de faciliter son impression sur une page de livre ou de revue; mais cet argument n'a évidemment aucune valeur scientifique.

La découverte de 1945 à 1969, essentiellement par G. Seaborg, A. Ghiorgio et leurs collaborateurs, des éléments transplutoniens jusqu'au lawrencium de nombre atomique 102, et la mise en évidence pour tous ces éléments d'une trivalence dominante, ont montré que les 14 éléments suivant l'actinium devaient être considérés, malgré les anomalies initiales, comme une famille d'éléments analogue à celle des terres rares. Seaborg a proposé de donner à ces deux familles homologues les noms de lanthanides et d'actinides, mais ne les a pas réintroduites dans le tableau de Mendeléeff, tout en prédisant, par sa continuation, qu'après la fin de la famille des actinides les éléments de nombre atomique allant de 104 à 121 devraient être respectivement les homologues des éléments de nombre atomique allant de 72 (hafnium) à 89 (actinium), après quoi, à partir du nombre atomique 122, devrait commencer une famille d'éléments chimiquement très analogues, homologue supérieur de la famille des actinides, mais devant comporter 32 éléments au lieu de 14 et s'étendre jusqu'à l'élément de nombre atomique 153; à cette nouvelle famille hypothétique, Seaborg a donné le nom de famille des superactinides. Toutes ces prévisions sont basées sur l'analyse théorique des structures électroniques des atomes, par couches successives, qui avait permis de comprendre la raison du succès des idées de Mendeléeff et d'expliquer l'existence des triades de transition (Fe, Co, Ni), (Ru, Rh, Pd) et (Os, Ir, Pt) ainsi que celle de la famille des terres rares.

Les éléments de nombre atomique 104 et 105, homologues probables du hafnium et du tantale ont été découverts en 1969 et 1970, après les prédictions de Seaborg, par Ghiorso et ses collaborateurs qui leur ont proposé pour ces éléments les noms de rutherfordium et de hahnium, mais leurs propriétés chimiques sont encore peu connues (1). L'obtention récente, par Ghiorso, d'un isotope du hahnium ayant une demi-période assez longue d'environ 3 mn, permet d'espérer que ses propriétés chimiques essentielles pourront être bientôt déterminées.

Après ces succès remarquables, il paraît encore plus souhaitable de trouver une présentation du tableau de Mendeléeff qui permette d'y placer effectivement les lanthanides et les actinides, tout en revenant à une expression aussi stricte que possible de l'idée, qui s'est montrée si féconde, de la récurrence des propriétés chimiques des éléments classés en suite linéaire par nombre atomique croissant, suite décomposée en lignes successives placées les unes sous les autres de façon que les éléments placés dans une même colonne aient des propriétés chimiques analogues. Il semble de plus qu'on doit s'imposer qu'il y ait une ligne par gaz noble et qu'il n'y ait d'interruption ni dans les lignes ni dans les colonnes. Si l'on admet que le gaz noble homologue supérieur encore inconnu du radon doit avoir le nombre atomique

$$118 = 2\,(1+2^2+2^2+3^2+3^2+4^2+4^2),$$

les règles précédentes imposent, pour pouvoir inscrire tous les éléments connus, un tableau ayant 7 lignes et 32 colonnes, et l'on trouve finalement qu'il n'y a en fait qu'une seule disposition qui les respecte vraiment, celle proposée dans le tableau ci-contre. Pour éviter que le nombre élevé de colonnes ne donne à ce tableau une trop grande largeur, on doit

se borner à inscrire dans chaque case assez peu d'informations; seuls ont été retenus : le symbole chimique de l'élément, son nombre atomique écrit en-dessous (maximum 3 chiffres), et écrit au-dessus, non sa masse atomique, dénuée de sens pour les éléments radioactifs artificiels, mais le nombre de masse de l'isotope le plus abondant pour les éléments stables ou de l'isotope ayant la vie moyenne la plus longue parmi les isotopes actuellement connus (ce nombre de masse comporte aussi au plus 3 chiffres).

La seule autre possibilité satisfaisant aux règles admises, consisterait à placer au début des deuxième et troisième lignes les éléments trivalents bore et aluminium, au lieu de les placer à la fin des première et deuxième lignes. Ces éléments auraient alors comme homologues supérieurs les éléments trivalents gallium, indium et thalium, ce qui était le cas dans la plupart des tableaux publiés jusqu'ici, au lieu des éléments également trivalents scandium, yttrium, lanthane et actinium. Mais je crois que la place retenue pour ces premiers éléments trivalents, le bore et l'aluminium, est plus conforme à l'esprit dans lequel est conçu le tableau proposé et qu'elle correspond mieux à la nature de leur trivalence.

La septième et dernière ligne du tableau proposé n'a encore que ses deux premières cases, de nombres atomiques 104 et 105, occupées par des éléments effectivement produits et bien caractérisés le rutherfordium et le hahnium. Elle a cependant été prolongée au delà de ces éléments par des cases vides de façon à inclure les premiers éléments hypothétiques de la famille des superactinides, homologues des 15 éléments de la famille des actinides, et même de deux cases supplémentaires correspondant aux nombres atomiques 136 et 137, au delà duquel l'équation de Dirac n'a plus de solution pour l'état électronique stationnaire 1 *s*. C'est d'ailleurs dans cette dernière ligne que devraient se situer les éléments superlourds dont la théorie des structures nucléaires par couches prévoit l'existence avec des vies moyennes suffisamment longues pour que l'observation en soit possible : des zones de stabilité nucléaire maximale sont prévues au voisinage des nombres atomiques 114 et 126 (nombres « magiques » de protons) associés respectivement aux nombres de masse 298 et 310 (correspondant au nombre neutronique magique 184).

Signalons enfin que sur le tableau présenté des traits renforcés encadrent l'hydrogène, élément unique en son genre, — la colonne des gaz nobles, autour de laquelle est construit le tableau, — les triades dites de transition, — et les familles des lanthanides, des actinides et des superactinides hypothétiques.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) La découverte des éléments 104 et 105 est revendiquée, avec des arguments sérieux, par G. Flérov, mais l'interprétation de ses observations, contestée par Ghiorso, n'ayant pas encore été confirmée, aucune décision internationale n'a été prise pour fixer les noms de ces éléments.

4, *rue Froidevaux*,
75014 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du gonflement des fibres cellulosiques par une méthode de désorption non isotherme.* Note (*) de M. **Gérard Holtzinger**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Le gonflement des fibres de cellulose par divers agents a été étudié par une méthode originale de désorption non isotherme; le principe de la méthode et quelques résultats sont présentés.

Au cours des traitements d'ennoblissement, les fibres cellulosiques sont soumises à des opérations qui provoquent généralement un gonflement plus ou moins important. Il importe, en vue d'une optimisation des procédés de finissage, de connaître les modifications structurales obtenues et de mesurer le gonflement de ces fibres. Le gonflement est un phénomène « explosif » [(1), (2), (3)] dont la cinétique est difficilement observable; aussi, nous sommes-nous attaché à étudier la cinétique de désorption.

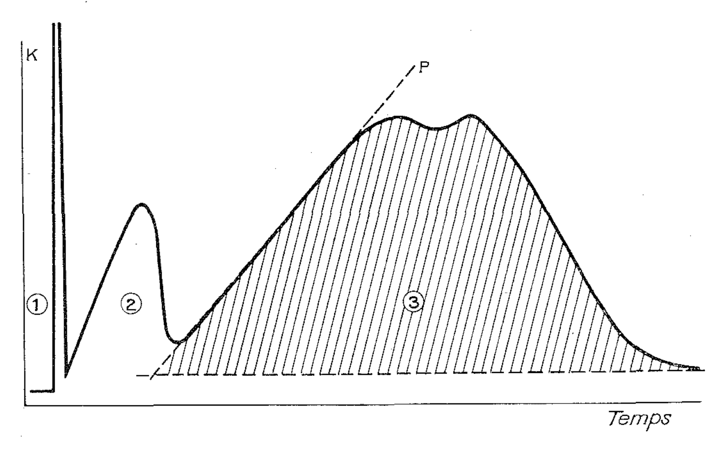


Fig. 1

Dans ce but, nous avons développé une méthode expérimentale originale qui permet de suivre de manière non isotherme, le processus de désorption de substances gonflantes préalablement absorbées par un système fibreux. Son principe consiste à éliminer, progressivement, l'agent gonflant absorbé par une masse connue de fibres au moyen d'un gaz vecteur très sec dont la température est élevée de façon continue (par exemple de 20 à 80°C). A chaque instant, la quantité d'agent gonflant entraînée par le gaz est mesurée par les variations de conductibilité thermique de ce gaz. Le choix de l'hélium comme gaz vecteur repose sur sa très forte conductibilité par rapport à celle des substances gonflantes. Un appareil a été réalisé qui emploie la détection catharométrique (4).

Les enregistrements obtenus sont schématisés par la figure 1 où sont portées les variations de conductibilité thermique K en fonction du temps; il s'agit donc d'une méthode différentielle. On distingue trois pics : le premier très aigu correspond à l'élimination de l'air retenu dans les fibres et l'appareil; on a vérifié en s'adressant à des

durées de séchage variables que le second pic est dû au liquide retenu à la surface des fibres qui s'élimine plus rapidement que celui qui provient de la structure fibreuse; le sommet 3 correspond à la phase de désorption proprement dite; de cette portion du diagramme on tire divers enseignements :

a. l'ordonnée Y_{max} peut être reliée à la concentration de l'agent gonflant dans l'hélium qui est d'autant plus élevée que les fibres ont moins d'affinité pour cet agent;

b. l'aire contenue sous le sommet 3 est proportionnelle à la quantité de liquide absorbé;

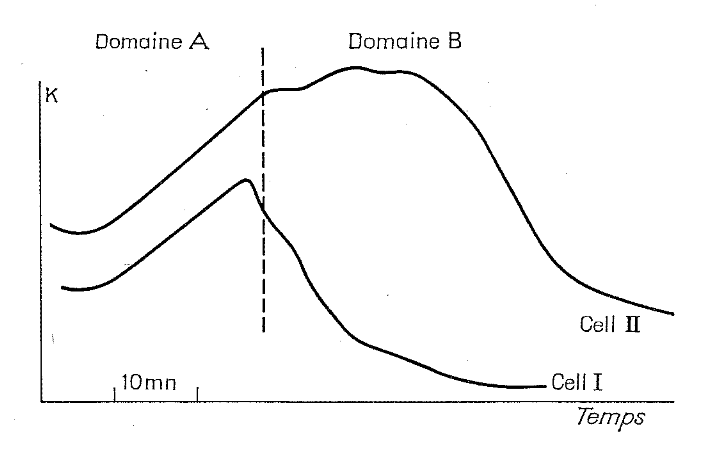


Fig. 2

c. la pente *p* de la première partie de la courbe relative au sommet 3 constitue un paramètre à relier à la mobilité de l'agent gonflant à l'intérieur des fibres, cette mobilité croissant avec cette pente *p*.

La figure 2 reproduit les résultats obtenus avec l'eau dans le cas des deux formes polymorphes : cellulose I-cellulose II; on a figuré seulement le tracé des sommets 3. Malgré une pente *p* semblable, les deux diagrammes se différencient nettement; on est conduit à séparer l'aire totale en deux domaines; l'un, A, rendrait compte de la désorption de l'eau retenue au niveau macroscopique (interfibrillaire), l'autre B pourrait correspondre au phénomène de désorption au niveau microscopique c'est-à-dire intracristallin; en effet, les études effectuées par diffraction X ([5]) et par voie chimique ([6]) ont bien montré la très grande différence d'accessibilité des régions cristallines et amorphes dans les deux cas.

L'eau est un agent gonflant idéal fournissant un pic bien distinct caractéristique de l'eau retenue superficiellement qui permet de bien caractériser la désorption. Dans le cas d'agents gonflants moins volatils, un traitement intermédiaire est nécessaire pour éliminer l'agent gonflant fixé superficiellement; on choisit un liquide non gonflant de la cellulose, insoluble dans l'agent gonflant, s'émulsionnant facilement avec lui et volatil aux températures de l'expérience. La méthode ainsi modifiée, utilisant le *n*-hexane comme

liquide intermédiaire a permis l'étude de divers agents gonflants, oxyde de diéthylène imide, diméthylformamide, éthylène diamine, $ZnCl_2$, etc.

Il semble donc que l'étude cinétique de la désorption permette d'accéder à un indice de gonflement et aussi de préciser le type de gonflement et la nature des porosités de l'échantillon.

(*) Séance du 16 juillet 1973.

(1) S. K. Raman et H. K. Rouette, *J. Text. Inst.*, 14, 1970, p. 412.
(2) Contrat de Recherches ITF-IIC, Annexe B au rapport 1970.
(3) M. Sotton, A. M. Vialard et G. Holtzinger, *Bull. Scient. I. T. F.*, 1, (3) 1972, p. 213-251.
(4) G. Holtzinger, *Thèse* (à paraître).
(5) C. Legrand, *Thèse*, 1953.
(6) G. Champetier, *Dérivés cellulosiques*, Dunod, Paris, 1947.

Laboratoire de Boulogne,
Institut Textile de France,
35, *rue des Abondances,*
92100 *Boulogne-Billancourt.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coefficients de diffusion gazeuse dans l'hélium de méthoxyalcanes en série homologue. Étude du déplacement du groupe fonctionnel sur des esters et des éthers de longueur de chaîne constante.* Note (*) de M[lle] **Colette Vandensteendam** et M. **Salomon Piekarski**, transmise par M. Georges Champetier.

Des mesures de coefficients de diffusion gazeuse D dans l'hélium de méthoxyalcanes ont montré que l'expression de la forme

$$D = \frac{T^{1+s}}{an+b},$$

établie précédemment sur des séries homologues d'esters et d'alcanes est encore applicable.

D'autre part, des mesures de D effectuées sur des esters et des éthers de longueur constante ont montré que le déplacement du groupe fonctionnel à l'intérieur de la chaîne normale peut être considéré comme sans influence sur la valeur de D.

Dans des travaux précédents [(2), (3)], nous avons montré que les coefficients de diffusion gazeuse D dans l'hélium de composés en série homologue peuvent se mettre sous la forme

$$D = \frac{T^{1+s}}{an+b},$$

n étant le nombre de groupements CH_2 de la chaîne;

a étant un paramètre caractérisant chaque CH_2 pour une série homologue donnée;

b étant un paramètre caractérisant les groupes terminaux pour une série donnée.

Dans le présent travail nous avons étudié :

— d'une part l'influence, sur les valeurs du coefficient de diffusion D, de la température et de l'allongement de la chaîne sur une série homologue de méthoxyalcanes;

— d'autre part, l'influence du déplacement du groupe fonctionnel à l'intérieur de deux séries d'esters et d'éthers de longueur constante.

Ces déterminations ont été faites par une méthode chromatographique utilisée pour de précédentes séries [(1), (2), (3)].

1. Étude en série homologue.

Tableau I

Coefficient de diffusion D *des méthoxyalcanes* : $CH_3—O—(CH_2)_n—CH_3$.
D en $cm^2.s^{-1}$ sous 760 mm de mercure.

Composés	95°C	125°C	145°C	173°C	186°C	205°C	208°C	246°C	250°C	255°C
Méthoxypropane	0,473	0,540	0,591	–	0,699	–	–	0,880	–	0,895
Méthoxybutane	0,420	0,480	0,517	–	0,616	0,665	–	–	0,770	0,801
Méthoxyhexane	0,345	0,395	–	–	0,506	–	–	0,629	0,632	0,653
Méthoxyheptane	–	0,358	–	0,441	0,464	0,493	0,507	0,583	0,581	0,587
Méthoxyoctane	–	–	–	0,407	0,428	0,454	0,461	0,538	0,540	0,559

Pour chaque composé, l'étude des variations de log D en fonction de log T nous permet de déterminer l'exposant $(1+s)$ de T. On obtient ainsi les valeurs suivantes :

Composés	$1+s$	Composés	$1+s$
Méthoxypropane	1,76	Méthoxyheptane	1,74
Méthoxybutane	1,77	Méthoxyoctane	1,80
Méthoxyhexane	1,76		

d'où la valeur moyenne pour la série : $1{,}77 \pm 0{,}03$.

Nous avons ensuite calculé pour chaque composé l'expression $T^{1,77}/D$ et nous avons représenté sa variation en fonction du nombre n de groupements CH_2 de la chaîne. Les points représentatifs étant alignés, nous déterminons les coefficients a et b d'après la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite expérimentale :

$$a = 0{,}940.10^4, \qquad b = 5{,}42.10^4.$$

Les résultats obtenus montrent que cette série homologue de méthoxyalcanes présente un comportement analogue à celui des séries étudiées auparavant : alcanes, alcanoates de méthyle, bromoalcanoates de méthyle, acétates d'alkyle. La valeur de $(1+s)$ montre que ces molécules ne sont pas assimilables à des sphères rigides pour lesquelles $1+s=1{,}5$. Ceci a déjà été observé dans l'étude précédente.

2. Étude de l'influence de déplacement du groupe fonctionnel. — Cette étude a été faite sur deux séries de longueur constante :

— une série d'esters comportant 9 atomes de carbone allant de l'acétate d'heptyle à l'octanoate de méthyle;

— une série d'éthers comportant 8 atomes de carbone allant du méthoxyheptane au butoxybutane.

Les résultats suivants ont été obtenus.

Tableau II

Coefficients de diffusion des esters :

$$CH_3-(CH_2)_{n_1}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O\,(CH_2)_{n_2}-CH_3 \qquad \text{avec} \quad n_1+n_2=6.$$

D en $cm^2.s^{-1}$.

Composés	170°C	215°C	265°C
Acétate d'heptyle	0,381	0,452	0,541
Propanoate d'hexyle	0,383	0,459	0,530
Butanoate de pentyle	0,382	0,462	0,538
Pentanoate de butyle	0,382	0,460	0,539
Hexanoate de propyle	0,390	0,455	0,539
Heptanoate d'éthyle	0,386	0,453	0,540
Octanoate de méthyle	0,386	0,454	0,536
Valeurs moyennes	0,385	0,457	0,538

TABLEAU III

Coefficients de diffusion des éthers :

$CH_3(CH_2)_{n_1}—O(CH_2)_{n_2}—CH_3$ avec $n_1 + n_2 = 6$.

D en $cm^2.s^{-1}$.

Composés	173°C	208°C	254°C
Méthoxyheptane	0,441	0,507	0,594
Éthoxyhexane	0,446	0,515	0,595
Propoxypentane	0,444	0,514	0,587
Butoxybutane	0,439	0,514	0,595
Valeurs moyennes	0,443	0,513	0,594

Les valeurs de D obtenues à une même température pour nos éthers ou nos esters de même longueur de chaîne peuvent donc être considérées comme identiques aux erreurs expérimentales près, la dispersion observée étant de l'ordre de 1 à 2 %.

La même observation peut être faite sur quelques valeurs de coefficients de diffusion rencontrées dans la littérature (4). On relève, à 0°C, dans H_2, pour certains groupes d'esters de même longueur de chaîne :

Propanoate de pentyle	0,1891 $cm^2.s^{-1}$
Pentanoate de propyle	0,1891 »
Pentanoate d'éthyle	0,2050 $cm^2.s^{-1}$
Butanoate de propyle	0,2059 »

Lorsque le groupe fonctionnel et la longueur de chaîne restent inchangés, la constance observée pour D peut être en accord avec deux hypothèses :

— existence d'incréments additifs fonction de la structure;

— compensation entre diverses contributions voisines, l'ensemble des différences étant comprises dans le domaine d'erreur.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nos mesures ont été faites par une méthode chromatographique précédemment décrite.

Nos esters ont été préparés par estérification directe à partir d'acides et d'alcools purs du commerce, puis purifiés par distillation. Les méthoxyalcanes ont été synthétisés par action du bromure correspondant sur CH_3ONa et les éthers de longueur constante par action du bromure d'alkyle sur l'alcoolate de sodium. Tous nos éthers ont ensuite été purifiés par distillation sur sodium. La pureté de nos produits, vérifiée par chromatographie en phase gazeuse, est toujours supérieure à 99,5 %.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. C. GIDDINGS et S. L. SEAGER, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 2242.
(2) C. VANDENSTEENDAM et S. PIEKARSKI, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2032.
(3) C. VANDENSTEENDAM et S. PIEKARSKI, *J. Chim. Phys.*, 4, 1973, p. 600.
(4) S. BRETSZNAJDER, *Prediction of transport and other physical properties of fluids*, Pergamon Press, 1971, p. 335-336.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique B,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des phtalocyanines. Spectre visible de la phtalocyanine de cuivre* (II) *dans une solution d'acide de Lewis.* Note (*) de MM. **Serge Gaspard, Michel Verdaguer** et **Roger Viovy** [1], transmise par M. Georges Champetier.

L'étude spectroscopique, dans le domaine visible, de solutions de phtalocyanine de cuivre (II) dans des solutions de chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène, de molarité en chlorure d'aluminium comprise entre 1,06 M et $1,00.10^{-3}$ M, permet de mettre en évidence l'existence de quatre équilibres successifs de neutralisation de la phtalocyanine de cuivre par le chlorure d'aluminium.

Les propriétés acidobasiques des phtalocyanines, en milieu acide concentré, ont été étudiées par de nombreux auteurs [[2], [3], [4]]. Dans un article précédent [4], nous avons étendu les résultats de Kühn et coll. à la phtalocyanine de cuivre (CuPc) et à son dérivé 4-tétracarboxylé (CuPcTc), en mettant en évidence les équilibres suivants :

(1) $$CuPc(H_3)^{3+} + H^+ \rightleftarrows CuPc(H_4)^{4+}$$

(2) $$CuPcTc(H_2)^{2+} + H^+ \rightleftarrows CuPcTc(H_3)^{3+}$$

où H^+ représente l'espèce protonante solvatée en milieu sulfurique.

On ne peut mettre en évidence, par spectrophotométrie, d'autres formes protonées, en raison de la formation d'agrégats et de précipités. Nous avons évité ces phénomènes en utilisant un acide de Lewis, le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) en solution dans le nitrobenzène.

TABLEAU I

Coefficients d'absorption molaire des diverses formes

	$CuPcA_4$	$CuPcA_3$		$CuPcA_2$		CuPcA		CuPc
λ (nm)	792,5	782	752	740	705	722	692	677
$\varepsilon.10^{-5}$ ($l.m^{-1}.cm^{-1}$)	2,46	1,59	1,53	1,87	1,02	1,66	1,03	1,90

Les solutions de CuPc (10^{-6} M) ont été préparées à l'abri de l'humidité sans être dégazées, à partir de solutions mères de $AlCl_3$ dans le nitrobenzène (1,70 M) et de CuPc dans le nitrobenzène (10^{-4} M). Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Cary 14 » dans des cuves de quartz hermétiquement bouchées. Les spectres visibles obtenus, mettant en évidence l'apparition successive de cinq formes, sont rassemblés dans les figures 2, 4, 5 et 6. L'absorption par le solvant, au-delà de 420 nm, ne permet pas d'étudier la bande de Soret. Le tableau I comporte les coefficients d'absorption molaire, ε_{max}, des bandes d'absorption des différentes formes mises en évidence. CuPc est stable dans les solutions de $AlCl_3$ dans le nitrobenzène anhydre. Par addition d'eau, les solutions évoluent rapidement, avec apparition d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium et évolution du spectre (de la forme 3 à la forme 2, de la forme 2 à la forme 1, etc.), sans dégradation mesurable du macrocycle.

Ces résultats, confrontés à ceux de Lebedev et coll. sur le spectre visible des phtalocyanines en milieu acide de Lewis concentré [5], à ceux de Solovev et coll. sur le spectre visible des composés monoaza, diaza, triaza et tétraazabenzoporphine [6], aux données sur la

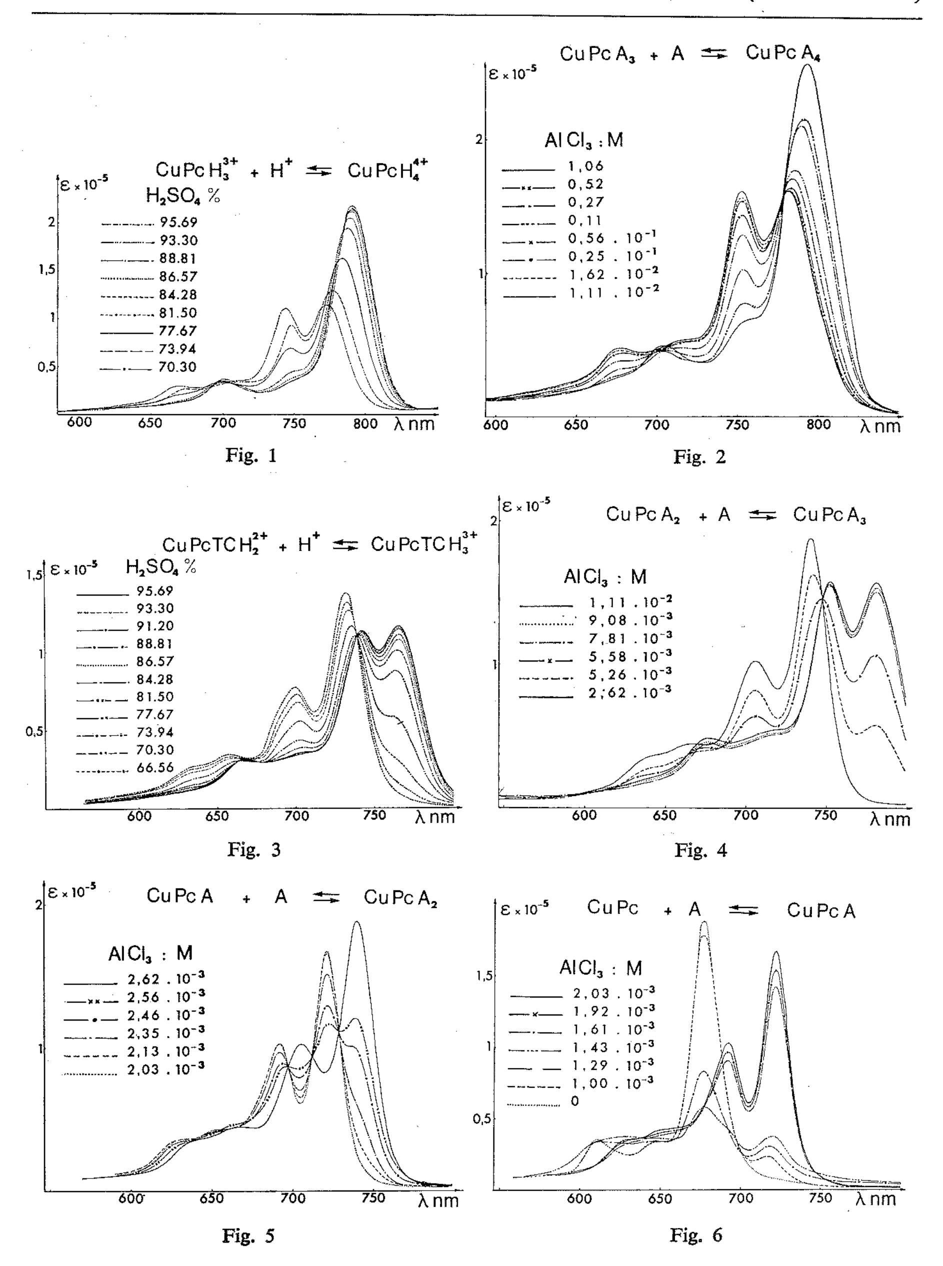


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 3 Fig. 4

Fig. 5 Fig. 6

population électronique des atomes d'azote de CuPc, rassemblés dans le tableau II ([7]) et à nos résultats antérieurs sur les équilibres de protonation de CuPc avec H_2SO_4 ([4]), sont interprétés de manière satisfaisante par les hypothèses suivantes :

Le déplacement bathochrome du spectre en milieu acide concentré (comparé au spectre dans les solvants organiques) est dû à la formation de composés d'addition du type donneur-

accepteur entre les atomes d'azote du macrocycle et l'acide de Lewis ([5]). Ainsi pour la solution 1,06 M de $AlCl_3$ (*fig.* 2) le spectre est caractéristique d'une symétrie D_{4h} (une bande principale Q et une bande vibrationnelle), ce qui implique que les atomes d'azote (périphériques ou/et internes) sont simultanément « neutralisés ». Les résultats du tableau II semblent montrer que ce sont les azotes périphériques qui sont neutralisés.

TABLEAU II

Population électronique des orbitales moléculaires de CuPc ([7])

	Électrons σ	Électrons π
Azote périphérique..................	2,000 (doublet libre sp_2)	1,107
» interne........................	1,722 (liaison N—Cu)	1,454

En milieu moins concentré ($1{,}11.10^{-2}$ M < $AlCl_3$ < 1,06 M) apparaît une autre forme caractérisée par un dédoublement de la bande Q en deux bandes. Le point isobestique à 779 nm (*fig.* 2) et la comparaison avec l'équilibre de protonation (*fig.* 1) permettent d'interpréter l'évolution des spectres de la figure 2 par un équilibre entre une forme quatre fois neutralisée ($CuPcA_4$), de symétrie D_{4h} et une forme trois fois neutralisée ($CuPcA_3$) de symétrie C_{2v}; soit

$$CuPcA_3 + A \rightleftarrows CuPcA_4, \qquad (3)$$

où A représente l'acide de Lewis $AlCl_3$.

Pour une molarité en $AlCl_3$ comprise entre $1{,}11.10^{-2}$ M et $2{,}62.10^{-3}$ M, les spectres comportent un point isobestique à 748 nm (*fig.* 4). On peut ici conclure à l'existence d'un équilibre entre la forme $CuPcA_3$ et une forme deux fois neutralisée ($CuPcA_2$) dont la symétrie peut être C_{2v} (neutralisation de deux atomes d'azote périphériques voisins) ou D_{2h} (atomes d'azote opposés) soit

$$CuPcA_2 + A \rightleftarrows CuPcA_3 \qquad (4)$$

que l'on peut comparer à l'équilibre de protonation correspondant à CuPcTc (*fig.* 3). Pour une molarité en $AlCl_3$ comprise entre 2,62 et $1{,}99.10^{-3}$ M, les spectres comportent trois points isobestiques à 697, 712 et 729 nm (*fig.* 5) et l'on peut conclure à l'existence d'un équilibre entre $CuPcA_2$ et une forme neutralisée une fois (CuPcA) de symétrie C_{2v}; soit

$$CuPcA + A \rightleftarrows CuPcA_2. \qquad (5)$$

Une nouvelle diminution de la concentration en acide permet d'obtenir une forme de symétrie D_{4h} (*fig.* 6), dont le spectre est très proche de celui de CuPc en solvant organique. Nous avons alors

$$CuPc + A \rightleftarrows CuPcA. \qquad (6)$$

L'absence de point isobestique est due notamment à la précipitation partielle de CuPc qui augmente le fond d'absorption.

Contrairement à ce que nous avions obtenu dans l'acide sulfurique pour les équilibres (1) et (2), il ne nous a pas été possible de déterminer les constantes des équilibres (3), (4), (5) et (6) étant donné l'absence de données sur l'acidité de $AlCl_3$ dans le nitrobenzène, et l'hydrolyse non négligeable de $AlCl_3$ par des traces d'eau pour les solutions peu concentrées en $AlCl_3$. Nous nous efforçons de résoudre ces problèmes afin de comparer les propriétés acidobasiques du macrocycle de phtalocyanine (libre ou métallique, avec ou sans substituants sur le noyau benzénique). Les premiers résultats obtenus [8] montrent que les équilibres décrits ci-dessus sont caractéristiques du macrocycle, métal et substituants ne modifiant que la basicité des atomes d'azote du cycle.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Martine Rabe.

(2) B. D. Berezin, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 2, 1959, p. 165.
(3) U. Ahrens et H. Kühn, *Z. Phys. Chem.*, 37, 1963, p. 1.
(4) S. Gaspard, M. Verdaguer et R. Viovy, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1972, p. 1740.
(5) O. L. Lebedev, E. A. Lukyanets et V. A. Puchnova, *Opt. Spektrosk.*, 30, 1971, p. 640.
(6) K. N. Solovev, V. A. Mashenkov et T. F. Kachura, *Opt. Spektrosk.*, 27, 1969, p. 50.
(7) A. Henriksson, B. Roos et M. Sundbom, *Theoret. Chim. Acta*, 27, 1972, p. 303.
(8) S. Gaspard, M. Verdaguer et R. Viovy, Résultats non publiés.

Laboratoire
de Physicochimie des Pigments végétaux
et Substances modèles
de l'École Normale Supérieure
de Saint-Cloud,
2, avenue du Palais,
92211 *Saint-Cloud.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Relations de Debye-Hückel et de Bjerrum traduisant la variation avec la concentration des enthalpies apparentes des électrolytes* 1-1 *en solution.* Note (*) de MM. **Jean Juillard** et **Jean-Pierre Morel**, transmise par M. Georges Champetier.

On donne une expression complète des relations de Debye-Hückel et de Bjerrum pour les enthalpies molaires apparentes relatives des électrolytes 1-1 en solution diluée. On montre sur quelques exemples que la théorie de Bjerrum semble conduire à des résultats plus satisfaisants.

Justice a montré ([1]) à partir de l'analyse des mesures précises de conductivité que la théorie de Bjerrum ([2]) rendait compte, mieux que celle de Debye-Hückel ([2]), de la variation des coefficients d'activité des électrolytes avec leur concentration.

Au cours d'une étude de l'enthalpie de transfert des halogénures alcalins en solvant hydroorganique ([3]) nous avons été conduits à proposer un mode de correction des enthalpies de dissolution mesurées à concentrations non nulles. Dans cette perspective, nous avons calculé les expressions correspondant aux enthalpies de dilution dans le cadre des deux théories.

Le coefficient d'activité moyen « rationnel » (concentration exprimée en fraction molaire) d'un électrolyte 1-1 totalement dissocié est donné dans la théorie de Debye-Hückel et dans celle de Bjerrum respectivement par

$$\log f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{c}}{1+B\mathring{a}\sqrt{c}}$$

dite deuxième loi de Debye-Hückel, et

$$\log f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{c}}{1+Bq\sqrt{c}} = -\frac{A\sqrt{c}}{1+A(\mathrm{Log}\,10)\sqrt{c}},$$

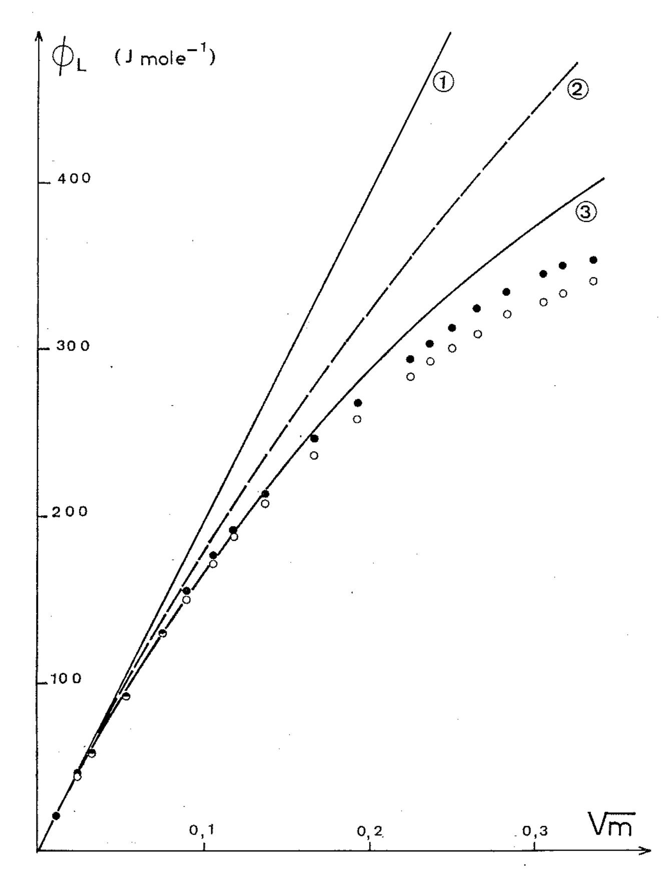
où $\mathring{a}$ est un paramètre d'approche, q le paramètre de Bjerrum défini par $q = e^2/2\,D\,k\,T$; A et B sont les paramètres de la relation de Debye-Hückel $B = [8\,\pi\,N\,e^2/1\,000\,D\,k\,T]^{1/2}$ et $A = B\,q/\mathrm{Log}\,10$, avec : e, charge de l'électron; k, constante de Boltzmann; N, nombre d'Avogadro; D, constante diélectrique statique du milieu; T, température absolue. Les concentrations molaires et molales sont notées respectivement c et m.

L'enthalpie libre molaire partielle relative de l'électrolyte est $2\,RT\,\mathrm{Log} f_{\pm}$, son enthalpie molaire partielle relative :

$$\bar{L} = \bar{H} - \bar{H}^{\ominus} = -2\,RT^2\left[\frac{\partial\,\mathrm{Log} f_{\pm}}{\partial T}\right]_P.$$

On obtient dans les deux cas une expression de la forme

$$L = \frac{A_H\sqrt{m}}{1+B_H\sqrt{m}} + \frac{C_H\,m}{(1+B_H\sqrt{m})^2}. \qquad (3)$$



Valeurs théoriques et expérimentales
dans l'eau à 25°C des enthalpies molaires apparentes relatives des électrolytes 1-1 totalement dissociés en fonction de la molalité *m*.

Courbes théoriques :
(1) loi limite de Debye-Hückel, (2) deuxième loi de Debye-Hückel, (3) relation de Bjerrum;
Valeurs expérimentales d'après (7) : ● NaCl; ○ KCl.

Dans la théorie de Debye-Hückel les paramètres A_H, B_H, C_H ont les valeurs suivantes (4) :

$$A_H = -3(\text{Log } 10)\,\text{RT}^2\,\text{A}\sqrt{\rho}\left(\frac{1}{\text{T}} + \frac{d\,\text{Log D}}{d\text{T}} + \frac{\alpha}{3}\right),$$

$$B_H = \text{B}\,\mathring{a}\sqrt{\rho}$$

$$C_H = \text{RT}^2(\text{Log } 10)\,\text{AB}\,\mathring{a}\,\rho\left(\frac{1}{\text{T}} + \frac{d\,\text{Log D}}{d\text{T}} + \alpha\right),$$

ρ est la masse volumique et α le coefficient de dilatation isobare du système

$$\alpha = -\frac{d\,\text{Log}\,\rho}{d\text{T}}.$$

Dans le cadre de la théorie de Bjerrum nous avons obtenu une expression plus simple telle que dans l'équation (3) :

$$A_H = -uv, \qquad B_H = v \qquad \text{et} \qquad C_H = uv^2,$$

avec

$$u = 3\,RT^2\left(\frac{1}{T}+\frac{d\,\mathrm{Log}\,D}{dT}+\frac{\alpha}{3}\right)$$

et

$$v = A(\mathrm{Log}\ 10)\sqrt{\rho}.$$

Le passage aux enthalpies molaires apparentes s'effectue par la formule classique (5) liant grandeurs molaires apparentes et grandeurs molaires partielles :

$$\overline{H} = \varphi_H + m\frac{d\varphi_H}{dm}.$$

Ceci conduit pour les enthalpies apparentes molaires relatives à l'expression suivante :

(4) $$\overline{L} = \varphi_L + m\frac{d\varphi_L}{dm},$$

où

$$\varphi_L = \varphi_H - \varphi_H^{\ominus} = -\Delta H_{dil},$$

ΔH_{dil} étant l'enthalpie intégrale de dilution.

Sachant que $\overline{L}$ et φ_L tendent vers zéro lorsque m tend vers zéro, l'équation (4) peut-être intégrée après remplacement de $\overline{L}$ par sa valeur [équation (3)]. Si l'on pose que ni D, ni ρ ne sont fonction de m, c'est-à-dire, si l'on se borne à considérer des solutions diluées, on obtient

(5) $$\varphi_L(m) = \frac{A_H B_H + C_H}{B_H^2} - 2\frac{A_H B_H + 2\,C_H}{B_H^3}\frac{1}{\sqrt{m}} + \frac{2\,C_H}{B_H^4}\frac{1}{m(1+B_H\sqrt{m})} + 2\frac{A_H B_H + 3\,C_H}{B_H^4\,m}\mathrm{Log}(1+B_H\sqrt{m}) - \frac{2\,C_H}{B_H^4}\frac{1}{m},$$

solution exacte de l'équation (4).

La forme de φ_L au voisinage de $m = 0$ est obtenue en faisant intervenir les développements limités des différents termes de (5) :

(6) $$\varphi_L = \frac{2}{3}A_H m^{1/2} + \frac{7\,C_H - A_H B_H}{2}m + B_H\left[\frac{16\,C_H + 2\,A_H B_H}{5}\right]m^{3/2} + \ldots,$$

expression qui se réduit à la loi limite souvent utilisée à très faible concentration :

$$\varphi_L = \frac{2}{3}A_H\sqrt{m}.$$

Les valeurs de φ_L obtenues par l'équation (5) dans le cadre des deux théories ont été comparées aux enthalpies de dilution expérimentales. Les valeurs précises en solvants

autres que l'eau étant pratiquement inexistantes nous avons choisi quelques résultats concernant des électrolytes dont la dissociation est réputée totale dans l'eau : NaCl et KCl. Les valeurs de $\mathring{a}$ obtenues à partir des mesures de facteurs d'activité sont de l'ordre de 3,5 Å (1). Sur la figure on a porté les courbes de variation de φ_L avec $\sqrt{m}$ correspondant à la loi limite et à la deuxième loi de Debye-Hückel ainsi qu'à la relation de Bjerrum, et les valeurs expérimentales compilées par Parker (6). La théorie de Bjerrum conduit à des résultats plus satisfaisants. Le travail récent de Ensor (7) sur les enthalpies de dilution de NaCl à diverses températures nous a permis de vérifier le bon accord entre les valeurs données par cet auteur et celles calculées par cette dernière théorie, et ce jusqu'à des concentrations de l'ordre de 3.10^{-2} mole.kg^{-1}. Pour les mêmes concentrations l'ajustement de la relation de Debye conduit à une valeur de $\mathring{a} \simeq 6$ Å très différente de celle déduite des coefficients d'activité ($\mathring{a} \simeq 3,5$ Å).

Il semble donc que la théorie de Bjerrum soit plus apte que celle de Debye-Hückel à rendre compte de la variation avec la concentration de la chaleur de dilution des électrolytes.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 353 et 66, 1969, p. 1193; *Electrochimica Acta*, 16, 1971, p. 701.

(2) *Voir*, par exemple, M. Quintin, *Electrochimie*, Presses Universitaires de France, Paris, 1970, p. 40 et 92.

(3) Y. Pointud, J. Juillard, J. P. Morel et L. Avedikian, *Thermochimica Acta* (à paraître).

(4) H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 2e éd., Reinhold, New York, 1950, p. 48.

(5) E. A. Guggenheim, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1965, p. 263.

(6) V. B. Parker, *Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes*, N. S. R. D. S. - N. B. S. 2, Washington, 1965.

(7) D. D. Ensor et H. L. Anderson, *J. Chem. Eng. Data*, 1973, 18, p. 205.

Laboratoire d'Étude des Interactions Solutés-Solvants, Groupe de Chimie-Physique, Université de Clermont, Les Cézeaux, 63170 *Aubière.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Relations entre l'activité électrochimique et le spectre de photoélectrons de la phtalocyanine de fer.* Note (*) de MM. **Claude Bernard, Claude Legras, Gérard Magner** et **Michel Savy**, transmise par M. Georges Champetier.

La corrélation entre les propriétés électrochimiques de la phtalocyanine de fer et les variations d'états de valence et de spin du fer, mise en évidence par la technique ESCA montre que la phtalocyanine de fer la plus active pour la réduction de l'oxygène est celle dont l'atome central Fe est à l'état d'oxydation III et de spin élevé. Cet effet est expliqué par la présence d'un coordinat supplémentaire qui serait l'oxygène.

Antérieurement, nous avons montré [1] que l'activité électrocatalytique de la phtalocyanine de fer vis-à-vis de la réduction de l'oxygène pouvait être reliée à l'état de spin du fer qui serait principalement à l'état de valence III en accord avec le spectre optique observé [2].

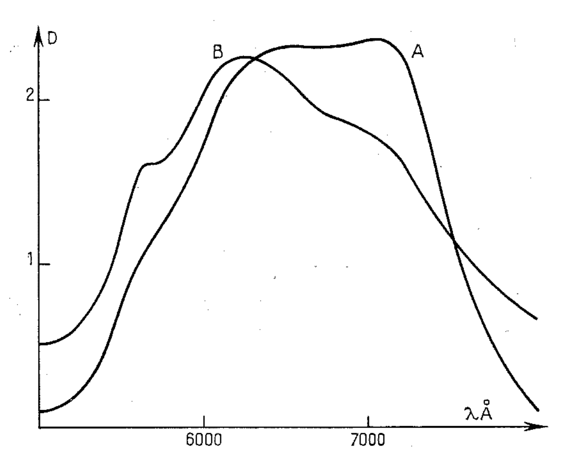


Fig. 1. — Spectre optique par transmission de PcFe déposé sur quartz échantillons A et B.

Les électrodes sont préparées sous vide par vaporisation éclair (échantillon A) ou par effet Joule (échantillon B) sur un support d'or [2]. Elles sont caractérisées par leur spectre optique (*fig.* 1), leur activité électrochimique, leur structure en radiation X et leur épaisseur (tableau).

TABLEAU

Échantillon	Épaisseur (Å)	Activité électrochimique	Radiation
A	3 800	E_0 = + 630 mV/ECS = 55 mV/décade	a = 26,5 b = 3,73 c = 23,8 β = 90°
B	4 000	E_0 = + 560 mV/ECS Pas de Tafel	a = 26,8 b = 3,78 c = 23,8 β = 90°

Les spectres optiques sont observés par transmission sur des films de PcFe déposés sur des plaques de verre. Les échantillons destinés à l'observation optique et aux mesures électrochimiques sont préparés simultanément.

Les structures des films minces peuvent varier avec le substrat, néanmoins il existe une corrélation entre les variations relatives des spectres optiques et des activités électrochimiques.

Les spectres ESCA sont obtenus sur des électrodes ne travaillant pas électrochimiquement.

La spectroscopie de photoélectrons (ou ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) développée depuis de nombreuses années [3] est un moyen d'obtenir l'énergie

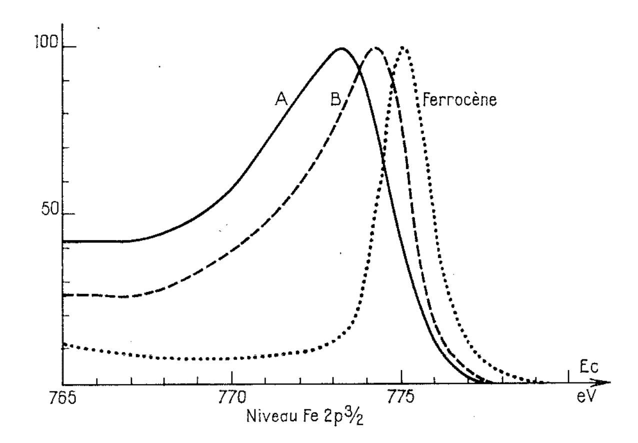


Fig. 2. — Spectre de photoélectrons.

. . . ferrocène; – – – échantillon B; —— échantillon A.

de liaison des électrons des niveaux atomiques internes de la plupart des éléments. Cette énergie, mesurée à haute résolution, permet alors la détermination de l'état de valence d'un élément impliqué dans une combinaison chimique. La position précise, en énergie cinétique, du pic photoélectron dépend également, pour un état d'oxydation donné de la nature de l'environnement de l'atome considéré.

Les expériences sont effectuées à l'aide du spectromètre d'électrons « A. E. I. ES 100 », pour lequel la radiation X excitatrice est AlK_α ($h\nu = 1846{,}5$ eV).

Nous nous intéressons particulièrement dans les spectres, à la mesure de la position et de la forme du pic, correspondant au niveau interne $2p^{3/2}$ du fer.

Du fait de la faible intensité des signaux et de leurs variations d'un échantillon à l'autre, les pics sont lissés puis normalisés pour en faciliter la comparaison.

Les résultats obtenus avec les échantillons de PcFe A et B et du ferrocène examinés dans les mêmes conditions expérimentales (*fig.* 2) diffèrent notablement tant en ce qui concerne la position du niveau $2p^{3/2}$ du fer que la largeur du pic à mi-hauteur.

— D'une part le pic Fe $2p^{3/2}$ est situé, pour les phtalocyanines, à des énergies cinétiques plus faibles de 1 à 2 eV (donc des énergies de liaison plus grandes) que pour le Fe^{II}

du ferrocène. Ceci est cohérent si nous considérons que les atomes de fer peuvent être à l'état Fe^{III} dans les phtalocyanines.

— D'autre part, le niveau $2p^{3/2}$ du fer est beaucoup plus large (3,5 à 5,5 eV) dans les phtalocyanines que dans le ferrocène (1,8 eV).

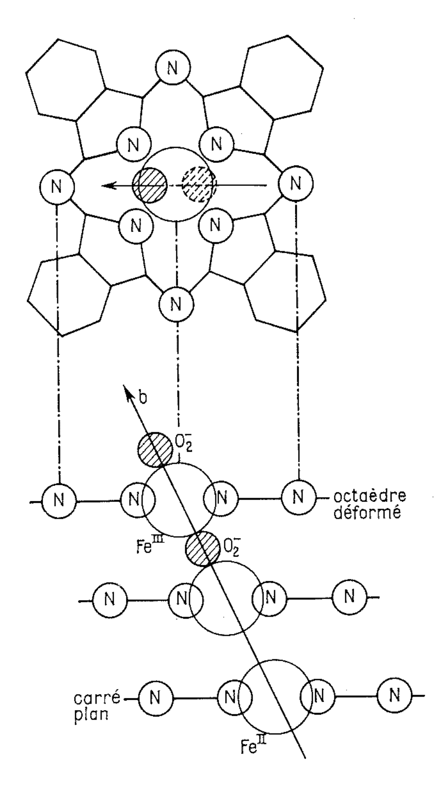


Fig. 3. — Représentation des sites Fe^{II} et Fe^{III} dans PcFe α.

Ce phénomène déjà observé [(4), (5)] pour les complexes des métaux de transition, est dû à un effet secondaire d'interaction des électrons externes non apariés avec ceux du niveau interne considéré (Fe $2p^{3/2}$) ayant des spins parallèles. Cet effet d'élargissement se manifestera d'autant plus que le composé étudié possèdera une densité de spin élevé.

A partir de ces observations (délocalisation du pic plus prononcée et largeur importante du niveau $2p^{3/2}$), nous constatons que l'échantillon A contient plus de fer à un degré d'oxydation III et dans un état de spin plus élevé que l'échantillon B. Ces résultats, en accord avec les résultats électrochimiques, confirment la théorie exposée antérieurement (1).

L'état d'oxydation III du fer s'interprète par l'introduction d'un coordinat supplémentaire accepteur qui modifie également la symétrie de la molécule. Celle-ci introduit une variation des positions relative des niveaux d qui créerait un état de spin élevé.

Dans la molécule PcFe, le fer se trouve dans un site plan carré. Dans la PcFe α l'atome de fer est situé de façon telle que les molécules voisines ne modifient pas la symétrie du

champ auquel il est soumis ([6]). Le coordinat supplémentaire accepteur va se placer entre deux molécules voisines (*fig.* 3). Les paramètres cristallins montrent que ce coordinat est situé à une distance sensiblement égale à celle des azotes induisant le champ de symétrie plan carré. Le nouveau site du fer devient un site octaédrique déformé.

D'après la théorie du champ cristallin, la distribution des orbitales d est modifiée, dz^2 est abaissée, dxz et dyz sont élevées, favorisant ainsi le passage du fer à l'état de spin élevé.

Si l'électrode est polarisée sous azote, les propriétés électrocatalytiques sont modifiées irréversiblement. Le coordinat supplémentaire le plus probable est l'oxygène ([7]).

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) M. Savy, P. Andro, C. Bernard et G. Magner, *Electrochimica Acta*, 18, 1973, p. 191.
([2]) M. Savy, G. Magner et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 163.
([3]) K. Sieebahn, *Amer. Phys.*, 3, 1968, p. 281.
([4]) K. Jorgensen, *Chimia*, 25 (7), 1971, p. 213.
([5]) D. O. Cowan et J. Park, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1994.
([6]) M. Ashida, N. Uyeda et E. Suito, *J. Crystal. Growth.*, 8, 1971, p. 45.
([7]) S. E. Harrisson et K. H. Ludewig, *J. Chem. Phys.*, 45 (1), 1966, p. 343.

Cl. L. :
Centre de Recherche Alsthom,
9, rue Ampère,
91300 *Massy;*
Cl. B., G. M. et M. S. :
Laboratoire d'Électrolyse,
place Aristide-Briand,
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Modèle de réactions hétérogènes conduisant à des états stationnaires multiples : Application à l'électrocristallisation du zinc.* Note (*) de MM. **Étienne Lejay** et **Robert Wiart**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre qu'à l'abri de l'influence du transport de matière l'adsorption autocatalytique d'un intermédiaire de réaction à l'interface métal-électrolyte peut engendrer des états stationnaires multiples. Le modèle proposé est en accord avec le comportement en milieu $ZnCl_2$-NH_4Cl d'une électrode de zinc dans le domaine cathodique.

On sait qu'à l'interface métal-électrolyte un couplage diffusion-réaction hétérogènes peut jouer un rôle déterminant pour entraîner, à un potentiel donné, des états stationnaires multiples correspondant à trois densités de courant différentes [(1), (2), (3)]. Or, dans le cas de l'électrocristallisation du zinc, nous avons réussi à obtenir de tels états stationnaires multiples à l'abri de l'influence du transport de matière [(4), (5)]. Aussi, le but de cette Note est-il de proposer un modèle de réactions hétérogènes en accord avec une courbe de polarisation stationnaire en forme de S et de l'analyser de façon plus approfondie en calculant l'impédance de l'interface.

On considère le schéma réactionnel suivant :

(*a*) $$H^+ + e \xrightarrow{K_1} H_{ads},$$

(*b*) $$M^{2+} + H_{ads} + e \xrightarrow{K_6} H_{ads} + M^+_{ads},$$

(*c*) $$M^{2+} + M^+_{ads} + e \underset{K_3}{\overset{K'_3}{\leftrightarrows}} 2\,M^+_{ads},$$

(*d*) $$M^+_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{K_4} M + H^+,$$

(*e*) $$M^+_{ads} + e \xrightarrow{K_7} M,$$

où M^{2+} est l'ion métallique en solution et M le métal. L'adsorbat intermédiaire M^+_{ads} se forme par la réaction (*b*), catalysée par l'hydrogène adsorbé H_{ads}, et par la réaction (*c*), d'un type autocatalytique déjà connu pour conduire à des états stationnaires multiples en milieu homogène [(6), (7)].

En supposant que les recouvrements θ_1 et θ_2 par H_{ads} et M^+_{ads} vérifient les conditions de l'isotherme de Langmuir et que les constantes de vitesses électrochimiques suivent la loi de Tafel — $K_i = k_i \exp(b_i V)$ pour les réactions directes; $K'_i = k'_i \exp(-b'_i V)$ pour les réactions inverses —, on obtient les équations suivantes d'évolution du système avec le temps :

(1) $$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = A_1(1-\theta_1-\theta_2) - A_4\,\theta_1\,\theta_2,$$

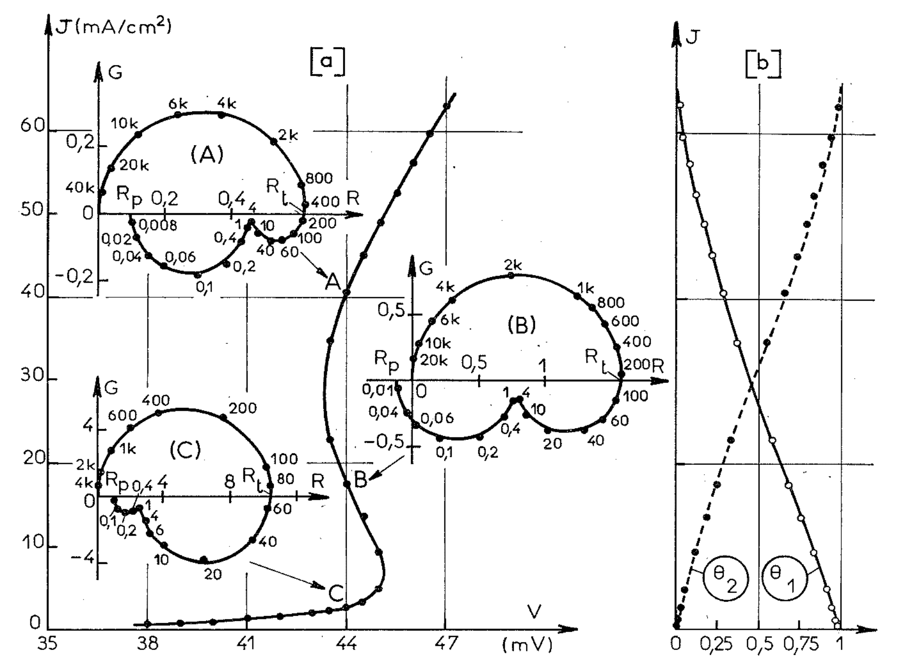
(2) $$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = A_6\,\theta_1 - A_4\,\theta_1\,\theta_2 + (A_3 - A_7)\,\theta_2 - A'_3\,\theta_2^2,$$

(3) $$\frac{J}{F} = A_1(1-\theta_1-\theta_2) + A_6\,\theta_1 + (A_3 + A_7)\,\theta_2 - A'_3\,\theta_2^2,$$

où F est la constante de Faraday, β_1 et β_2 sont respectivement les concentrations superficielles maximales de H_{ads} et M^+_{ads}, et où

$$A_1 = K_1 [H^+], \quad A_3 = K_3 \beta_2 [M^{2+}], \quad A'_3 = K'_3 \beta_2^2,$$
$$A_4 = K_4 \beta_1 \beta_2, \quad A_6 = K_6 \beta_1 [M^{2+}], \quad A_7 = K_7 \beta_2.$$

Dans les conditions stationnaires, on obtient une équation du troisième degré en θ_2. Pour des valeurs convenables des paramètres, il existe un domaine de potentiel où cette



(*a*) Courbe de polarisation cathodique J (V) calculée avec les paramètres b_i (en V^{-1}) suivants : $b_1 = 19,3$; $b_3 = 33,8$; $b'_3 = 4,8$; $b_6 = 19,3$; $b_7 = 38,6$; et avec, pour V = 0, les paramètres A_i (en $cm^{-2}.s^{-1}$) suivants : $A_1 = 0,11061.10^{-6}$; $A_3 = 0,8763.10^{-7}$; $A'_3 = 0,1229.10^{-6}$; $A_4 = 10^{-7}$; $A_6 = 10^{-10}$; $A_7 = 0,54.10^{-7}$. Diagrammes d'impédance R — *j* G, paramétrés en hertz, calculés aux points A, B et C, avec $C_d = 53\ \mu F/cm^2$ et $\beta_2 = \beta_1/1\,000 = 2,72.10^{-10}$ at-g/cm² (G et R sont en $\Omega.cm^2$).

(*b*) Variation des taux de recouvrement θ_1 et θ_2 avec la densité de courant J.

équation à trois racines réelles comprises entre 0 et 1 auxquelles correspondent trois valeurs de θ_1 comprises entre 0 et 1 et trois valeurs de J. On obtient alors une courbe stationnaire J (V) en forme de S, dont la figure (*a*) donne un exemple. De plus, les variations de θ_1 et θ_2 le long de cette courbe, représentées sur la figure (*b*), révèlent qu'à une augmentation de J correspond un remplacement de l'adsorbat H_{ads} par l'adsorbat M^+_{ads} à l'interface.

En linéarisant les équations (1), (2) et (3) pour des variations sinusoïdales de pulsation ω, en chaque point de la courbe J (V), l'impédance faradique Z_f s'exprime par

$$(4)\quad \frac{1}{F Z_f} = T + T' + 2 A_7 b_7 \theta_2 + \frac{(A_6 - A_1)(TY' - YT') + (A_3 + A_7 - A_1 - 2 A'_3 \theta_2)(XT' - TX')}{XY' - YX'},$$

où

$$X = j\omega\beta_1 + A_1 + A_4\theta_2; \qquad X' = A_4\theta_2 - A_6;$$
$$Y = A_1 + A_4\theta_1; \qquad Y' = j\omega\beta_2 + A_7 - A_3 + A_4\theta_1 + 2A'_3\theta_2;$$
$$T = A_1 b_1(1-\theta_1-\theta_2); \qquad T' = A_6 b_6\theta_1 + (A_3 b_3 - A_7 b_7)\theta_2 + A'_3 b'_3\theta_2^2.$$

L'impédance de l'électrode $Z = R - jG$ s'obtient en considérant la capacité de double couche électrochimique C_d en parallèle avec Z_f ([8]).

Pour certaines valeurs des paramètres, Z est inductive ($G < 0$) en basse fréquence. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure (*a*) les diagrammes d'impédance $R - jG$ calculés aux points A, B et C de la courbe J (V), avec les valeurs des paramètres A_i et b_i déjà utilisées pour obtenir cette courbe et en introduisant les valeurs de C_d, β_1 et β_2. Sur chaque diagramme, paramétré en hertz, le demi-cercle capacitif correspond au circuit formé par la capacité C_d en parallèle avec la résistance de transfert R_t, limite de Z_f à fréquence infinie. En basse fréquence, l'impédance faradique prédomine et on observe deux boucles inductives correspondant à la relaxation des taux de recouvrement de l'électrode par les deux adsorbats. La limite de Z_f à fréquence nulle coïncide avec la résistance de polarisation R_p.

L'électrocristallisation du zinc en milieu $ZnCl_2$-NH_4Cl est un exemple assez conforme au modèle proposé ici. Dans certaines conditions expérimentales [([4]) : *fig.* 1], la courbe de polarisation cathodique, obtenue après déduction de la chute ohmique, est comparable à celle donnée sur la figure (*a*). De même, l'étude expérimentale de l'impédance de l'électrode a mis en évidence, en basse fréquence, deux boucles inductives [([4]) : *fig.* 2] analogues à celles qu'on observe sur les diagrammes (A), (B) et (C) de la figure (*a*).

Il est intéressant de remarquer que la réaction (*f*) de dégagement d'hydrogène suivante :

(*f*) $$H^+ + H_{ads} + e \xrightarrow{K_2} H_2 \uparrow$$

introduite dans le modèle afin de tenir compte de la diminution du rendement faradique de l'électrocristallisation du zinc aux faibles densités de courant, ne modifie pas l'allure de la courbe J (V), ni celle des diagrammes $R - jG$.

En conclusion, les résultats concernant l'électrocristallisation du zinc en milieu chlorhydrique sont en accord avec le modèle proposé dans cette Note et peuvent donc s'interpréter par l'adsorption d'hydrogène et la formation autocatalytique d'un intermédiaire de réaction tel que Zn^+_{ads}.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam et H. Takenouti, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 145.
([2]) C. Gabrielli et M. Keddam, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 267.
([3]) C. Gabrielli, *Thèse*, Paris, 1973, n° d'enregistrement C. N. R. S. A. O. 8060; *Métaux Corrosion*, 48, n° 573, 1973, p. 171.
([4]) I. Epelboin, E. Lejay et R. Wiart, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1780.
([5]) R. Wiart, E. Lejay et F. Lenoir, 8e *Congrès Interfinish*, Bâle, septembre 1972 (sous presse).
([6]) B. B. Edelstein, *J. Theor. Biol.*, 29, 1970, p. 57.
([7]) C. Vidal, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1713.
([8]) I. Epelboin et R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 1577.

Groupe de Recherche du C. N. R. S.
(Physique des Liquides et Électrochimie),
associé à l'Université Paris VI,
4, *place Jussieu*,
75230 *Paris-Cedex* 05.

PHOTOCHIMIE ORGANIQUE. — *Photocycloaddition* [2+2] *en série phénanthrénique. Étude de la structure des photodimères des cyano-*9 *et cyano-*9 *méthoxy-*10 *phénanthrènes ainsi que des premiers photodimères phénanthréniques croisés.* Note (*) de MM. **Roger Galante, René Lapouyade, Alain Castellan, Jean-Pierre Morand** et **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs contribuent à l'établissement de la configuration des photodimères des cyano-9 et cyano-9 méthoxy-10 phénanthrènes déjà connus. Ils isolent les premiers photodimères phénanthréniques croisés par irradiation directe : *a.* du cyano-9 méthoxy-10 phénanthrène avec respectivement le cyano-9 phénanthrène, le méthoxy-9 phénanthrène et le phénanthrène; *b.* du cyano-9 phénanthrène avec respectivement le méthoxy-9 phénanthrène et le phénanthrène.

Le phénanthrène a jusqu'ici résisté aux essais de photodimérisation ([1]) contrairement au cyano9- phénanthrène (CN-9 P) et au cyano-9 méthoxy-10 phénanthrène (CN-9 MeO-10 P) qui ont été photodimérisés respectivement par Timmons ([2]) et Rio ([3]). Ces auteurs ont attribué aux dimères une configuration *trans*. La même configuration a également été proposée par Sasse ([4]) pour le photodimère d'un composé apparenté : le méthylène-4.5 phénanthrène. Récemment, Chandross ([5]) par voie chimique et grâce à l'étude de la luminescence des dimères photolysés en matrice rigide, confirme la structure *trans* du dimère du méthylène-4.5 phénanthrène mais attribue la configuration *cis* tête à queue (**1**) au photodimère de Timmons. Cette structure serait confirmée par RMN ([5]). En outre, Chandross suggère que le phénanthrène ne forme pas d'excimère et que la photodimérisation du CN-9 P pourrait avoir lieu sans passer par un excimère.

Afin de comparer les données précédentes avec nos résultats sur la photochimie du cyano-1 acénaphtylène ([6]) il nous a paru nécessaire d'étudier les structures des dimères de Timmons et de Rio par la détermination des moments dipolaires. Par ailleurs nous avons tenté de préparer des photodimères phénanthréniques croisés afin d'apprécier l'importance de l'interaction donneur-accepteur dans cette série ([7]).

1. PRÉPARATION DES MONOMÈRES ET DES PHOTODIMÈRES.

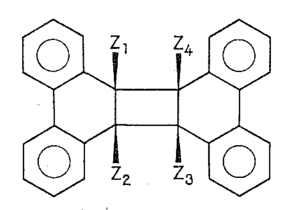
1° *Monomères.* — Le CN-9 P a été obtenu avec un bon rendement par cyanuration du dérivé bromé correspondant ([8]). Le méthoxy-9 phénanthrène est préparé par la méthode de Bacon ([9]). A partir de celui-ci, une bromation (Br_2-pentane) suivie d'une cyanuration par CuCN dans la N-méthylpyrrolidone conduit au CN-9 MeO-10 P ([3]) avec un rendement global de 60 %.

2° *Photodimères.* — La préparation des dimères vrais a déjà été décrite [([2]), ([3]), ([5])]. Nous donnons les conditions d'obtention des dimères mixtes ([10]).

	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	F_{inst} (°C)
1.	CN	H	CN	H	259
2.	CN	MeO	CN	MeO	379
3.	CN	MeO	CN	H	227
4.	CN	MeO	H	MeO	180
5.	CN	MeO	H	H	140 puis 190
6.	CN	H	H	MeO	255
7.	CN	H	H	H	250

D'une façon générale, les solutions sont dégazées par gel et dégel (3 cycles); les produits sont séparés sur colonne d'alumine « standardisée selon Brockmann » (éluant : benzène) car les dimères mixtes sont toujours mélangés avec les dimères vrais et, presque toujours, avec un large excès du monomère qui ne se photodimérise pas. Les rendements en dimères mixtes varient de 10 à 18 %.

a. Conditions particulières pour **3**, **4** et **5** : irradiation dans le « pyrex » avec une lampe SP 500 W à 25-30°C; solvant : éther ou benzène; durée : 14 à 23 h; concentration en CN-9 MeO-10 P $\simeq 5.10^{-2}$ M et en monomère antagoniste $\simeq 10^{-1}$ à 1 M.



b. Conditions particulières pour **6** et **7** : irradiation dans le quartz avec un Rayonet muni de lampes RPR 3 000 Å, à environ 40°C : solvant : benzène; durée : 76 h pour **6**, 27 h pour **7**; concentration en CN-9 P $\simeq 5.10^{-2}$ M et en monomère antagoniste $\simeq 5{,}5.10^{-2}$ M (pour **6**) et $7{,}3.10^{-1}$ M (pour **7**).

2. Structure. — Nous exposerons et commenterons successivement nos résultats se rapportant aux moments dipolaires, aux spectres ultraviolets, et de RMN.

1° *Moments dipolaires*. — Grâce au moment partiel élevé du groupe CN, il est possible de choisir entre les configurations *cis* et *trans* de la plupart des dimères qui doivent avoir des moments dipolaires nettement différents. Les substituants en *cis* sont du même côté du plan cyclobutane mais ils peuvent être en tête à tête (tt) donc vicinaux ou en tête à queue (tq) donc diagonaux. On distingue de même les isomères *trans* tt et tq. Dans le tableau I, nous avons porté les moments calculés et expérimentaux [11] pour les dimères **1**, **2** et **3**. Les valeurs observées sont en accord avec une *configuration cis* mais il est impossible de choisir entre tt et tq d'après ce seul critère à cause de l'imprécision du calcul [11]. Mais Chandross a démontré l'orientation tq pour le composé **1** [5].

Tableau I

Moments dipolaires (benzène, 25°C) en Debye

	μ_{calc}				
	cis tt	*cis* tq	*trans* tt	*trans* tq	μ_{exp}
1................	6,4	5,6	< 3	< 1,5	5,4
2................	8,4	8,2	< 2	< 1,5	8,2
3................	7,3	7	< 2,7	< 3	7,2

2° *Spectres d'absorption électronique*. — Les spectres des composés **2**, **3** et **4** sont presque superposables à celui de **1**; ils doivent correspondre à une structure *cis* comme l'a montré Chandross [5].

3° *Spectres de RMN.* — Le tableau II contient les déplacements chimiques des protons cyclobutaniques dans $CDCl_3$ et C_6D_6. Nous le commenterons plus loin ([17]). L'effet de solvant est encore plus net pour les massifs aromatiques situés entre 6 et 8.10^{-6}. Dans le dimère (*trans*) de Sasse, les déplacements chimiques des protons aromatiques apparaissent entre 7,1 et $7,4.10^{-6}$. Le blindage systématique observé pour certains protons aromatiques des dimères **1** à **7** est en faveur d'une structure *cis* dans tous les cas.

4° *Discussion.* — Les données physiques précédentes confirment la structure *cis* (tq) de **1** déjà proposée par Chandross et permettent de proposer pour **2** et **3** la structure *cis* (µ dipolaires) avec les CN en (tq) par analogie avec **1**; de plus $\delta_H^{CDDl_3}$ pour **1** et **3** est le

TABLEAU II

Spectres RMN des protons cyclobutaniques

« Varian A 60 » (réf. int. TMS); Déplacements chimiques : δ (10^{-6}).

Solvant	1	3	4	5	6	7
$CDCl_3$.....	5,05 (2 H)	5,05 (1 H)	4,75 (1 H)	4,27 (1 H) (*) 4,79 (1 H) J_{AB} = 10,4 Hz	4,37 (1 H) 4,70 (1 H) J_{AB} = 9,3 Hz	4,13 (1 H) (m) (*) 4,79 (1 H) (d); J = 9,4 Hz 7,81 (1 H) (d); J = 8,5 Hz
C_6D_6.....	4,75 (2 H)	4,91 (1 H)	4,85 (1 H)	4,00 (1 H) 4,70 (1 H) J_{AB} = 10 Hz	4,00 (1 H) 4,52 (1 H) J_{AB} = 10 Hz	3,68 (1 H) (m) 4,31 (1 H) (d); J = 9,5 Hz 4,42 (1 H) (d); J = 9,5 Hz

(*) « Varian HA 100 » ([16]).

même ($5,05.10^{-6}$) et montre que le proton cyclobutanique de **3** possède 2 CN comme voisins. **4** doit avoir une structure *cis* en raison de son spectre ultraviolet et aussi parce que $\delta_H^{CDCl_3}$ ($4,75.10^{-6}$) est trop élevé pour une structure *trans* ([4]). De même, pour **5** et **7** le proton en vis-à-vis du CN est trop déblindé ($\delta_H^{CDCl_3} = 4,80.10^{-6}$) pour une structure *trans* ([4]). Enfin la présence d'un spectre AB pour **6** montre que OCH_3 et CN sont en tt ([18]), mais on ne peut écarter ici la possibilité d'une configuration *trans*.

En résumé, la structure de **1**, **2**, **3** (*cis* tq pour les CN) paraît sûre. Celles de **4** (*cis* tq pour les OCH_3), **5** et **7** (*cis*) sont vraisemblables. Pour **6** nous proposons la structure *cis* par analogie avec nos autres résultats

3. CONCLUSION. — Il faut souligner la stéréospécificité de l'orientation des groupes CN dans **1**, **2** et **3**; elle a déjà été observé dans d'autres séries où la réaction a lieu par l'intermédiaire d'un singulet ([6]). De plus l'irradiation de CN-9 P dans CH_3I laisse le monomère inchangé. Ceci suggère que l'état singulet soit également responsable de la photodimérisation en *cis* dans le cas présent. De plus, la présence d'un groupe fortement polaire comme CN montre qu'une interaction dipôle-dipôle (dimères vrais) ou de transfert de charge et dipôle-dipôle (dimères mixtes) paraît nécessaire à la photodimérisation phénanthrénique en *cis*.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

([1]) G. Wittig a préparé par voie thermique un dimère [2 + 2] du phénanthrène dont la configuration (*cis* ou *trans*) n'a pas été précisée. G. Wittig, G. Koenig et K. Clauss, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 593, 1955, p. 127; G. Wittig et G. Skipka, *Liebigs Ann. Chem.*, 1973, p. 59.
([2]) M. V. Sargent et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5544.
([3]) G. Rio et D. Masure, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3232.
([4]) G. Sugowdz, P. J. Collin et W. H. F. Sasse, *Tetrahedron letters*, 1969, p. 3843.
([5]) E. A. Chandross et H. T. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 2421.
([6]) (*a*) H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J. P. Desvergne, G. Dumartin, C. Courseille, J. Gaultier et C. Hauw, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, p. 1267. (*b*) C. Courseille, B. Busetta, M. Hospital et A. Castellan, *Cryst. Struct. Comm.*, 1, 1972, p. 337.
([7]) E. A. Chandross et J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2557.
([8]) M. S. Newman et H. Boden, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2525.
([9]) R. G. R. Bacon, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 312.
([10]) L'analyse centésimale et les données spectroscopiques (RMN, ultraviolet, infrarouge) sont en accord avec les formules **3** à **7**. La décomposition thermique donne un mélange 1 : 1 des deux monomères (comparaison avec les mélanges authentiques par CPV et infrarouge).
([11]) Les moments dipolaires ont été déterminés dans le benzène à 25°C, à une concentration 10^{-3} M grâce à la méthode de P. Mauret ([12]). Les moments théoriques ont été calculés approximativement à partir des moments du pivalonitrile ([13]), du diméthyl-1.1 diphényle ([14]) et du méthoxytertiobutane ([14]) en admettant une structure voisine de celle du dimère du cyano-1 acénaphtylène ([6b]). Pour l'isomère *trans* tq nous avons tenu compte de la polarisation atomique.
([12]) P. Mauret, *Thèse*, Université de Toulouse, 1952; *Ann. Fac. Sc., Toulouse*, 1955, p. 251.
([13]) A. L. Mac Clellan, *Tables of experimental dipole moments*, éd. W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1963.
([14]) M. C. Vertut, J. P. Fayet, P. Mauret, M. Bordeau et E. Frainnet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 166.
([15]) I. Fleming et D. H. Williams, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2747.
([16]) Enregistrés par M. Clin, C. R. P. P., Université de Bordeaux I.
([17]) Les valeurs absolues des constantes de couplage entre protons cyclobutaniques ne permettent pas d'attribuer la structure *cis* ou *trans* ([15]) dans notre cas.
([18]) K. Mizumo, C. Pac et H. Sakurai, *Chem. Letters*, 1973, p. 309.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

SPECTROCHIMIE. — *Synthèse du tétrachlorogallate de nitrosyle. Étude du spectre de diffusion Raman de* 500 *à* 80 K. Note (*) de MM. **Pierre Barbier**, **Gaétan Mairesse**, **Francis Wallart** et **Jean-Pierre Wignacourt**, transmise par M. Georges Champetier.

Le tétrachlorogallate de nitrosyle a été préparé par action de NOCl sur une solution de $GaCl_3$ dans SO_2 et $SOCl_2$. A l'état fondu, l'ion $GaCl_4^-$ possède la symétrie T_D.
L'analyse radiocristallographique et l'évolution du spectre Raman en fonction de la température mettent en évidence une identité de structure entre ce composé et son homologue $NOAlCl_4$.

Le tétrachlorogallate de nitrosyle a été obtenu pour la première fois, semble-t'il, par Partington et Whynes en 1948 ([1]). Le spectre Raman du solide a été réalisé par Gerding et Duinker qui concluent à la présence possible de l'ion $GaCl_4^-$ ([2]).

Nous appuyant sur les résultats obtenus récemment en ce qui concerne $NOAlCl_4$ [([3]), ([4])], nous avons repris l'étude spectroscopique de $NOGaCl_4$.

SYNTHÈSE. — Nous l'avons préparé suivant la méthode décrite dans une Note précédente à propos d'autres cations ([5]), en opérant en présence d'un solvant : l'anhydride sulfureux ou le chlorure de thionyle.

La solubilité du chlorogallate de nitrosyle dans l'anhydride sulfureux est élevée comme pour la quasi-totalité des chloroaluminates et chlorogallates alcalins et alcalinoterreux. Dans le chlorure de thionyle, elle est par contre assez faible comme c'est le cas aussi pour le chloroaluminate de potassium.

A titre de comparaison, nous avons synthétisé $NOGaCl_4$ suivant la méthode décrite par Partington et Whynes qui utilisent le chlorure de nitrosyle comme milieu réactionnel.

La qualité des produits obtenus est comparable, quelle que soit la méthode de préparation. Le chlorure de thionyle présente cependant l'avantage d'éliminer pratiquement tout risque d'hydrolyse. Nous avons reporté dans le tableau I les résultats d'analyse (rapportés à une millimole de produit) pour les diverses synthèses.

TABLEAU I

		$Ga \times 10^3$		$Cl \times 10^3$		$N \times 10^4$	
Réaction	Solvant	théorique	trouvé	théorique	trouvé	théorique	trouvé
$NOCl+GaCl_3$	$SOCl_2$	1	$0,98_5$	4	4,03	1	$0,96_5$
$NOCl+GaCl_3$	SO_2	1	$0,99_6$	4	3,99	1	0,97
$NOCl+GaCl_3$	NOCl	1	$0,99_5$	4	4,0	1	$0,98_5$
NOCl+Ga	NOCl	1	$1,00_5$	4	4,01	1	$0,98_5$

ÉTUDE RAMAN. — 1° ÉTAT FONDU. — Le spectre Raman à l'état fondu présente aux basses fréquences, quatre raies, dont une polarisée, ce qui indique que l'ion $GaCl_4^-$ possède la symétrie T_d.

On observe également vers 2 200 cm^{-1} une cinquième raie polarisée caractéristique de l'ion NO^+. Ces observations sont en accord avec les travaux portant sur l'ion $GaCl_4^-$ à l'état fondu ou en solution, associé à divers cations [([6]), ([7]), ([8])].

Le tableau II rend compte des fréquences observées comparées aux résultats les plus récents.

TABLEAU II

		Réf. ([6])	Réf. ([7])	Nos résultats
MCl_4^-.	ν_1 (A_1)...........	343	346	353 P
	ν_2 (E)............	120	115	136 dp
	ν_3 (F_2)...........	370	386	376 dp
	ν_4 (F_2)...........	153	153	170-230 dp
NO^+.	ν'_1 (Σ^+)............	–	–	2 223

2° ÉTAT SOLIDE. ÉVOLUTION DU SPECTRE AVEC LA TEMPÉRATURE. — *a. Modes internes de vibration.* — La vibration ν_1 d'espèce A_1 est intense, et garde un profil inchangé. Elle s'observe à 362 cm^{-1} et glisse légèrement vers les basses fréquences lorsque l'on abaisse la température.

La vibration ν_2 d'espèce E éclate en deux composantes dès la solidification : l'une intense à 135 cm^{-1} et l'autre faible à 162 cm^{-1}. Vers 100 K on observe une accentuation de la dissymétrie du profil des deux raies due au couplage intermoléculaire.

La vibration ν_3 d'espèce F_2, peu intense, est située dans le pied de la ν_1 du côté des fréquences élevées. Lorsque la température décroît, l'intensité de cette raie augmente et la bande initialement large éclate en trois massifs. L'un de ces massifs de plus se dédouble vers 80 K.

A la température ambiante, la vibration ν_4 d'espèce F_2 a une largeur à mi-hauteur voisine de 20 cm^{-1}. Son intensité augmente au cours du refroidissement, en présentant un profil dissymétrique vers les fréquences élevées. Ceci est dû à la présence d'une libration, attribuable à l'édifice $GaCl_4^-$. La vibration ν_4 éclate en deux composantes vers 160 K et, à 80 K la composante à 222 cm^{-1} se dédouble à son tour.

TABLEAU III

	MCl_4^-				NO^+
Attribution	ν_1 (A_1)	ν_2 (E)	ν_3 (F_2)	ν_4 (F_2)	ν'_1 (Σ^+)
$NOGaCl_4$.......	362	135	387	206-227	2 233 f 2 197 F
$NOAlCl_4$........	359	133	482	203-228	2 255 F 2 240 f

Si on compare les valeurs de ces fréquences avec celles obtenues pour l'ion $AlCl_4^-$ associé à NO^+, nous remarquons que seule la valeur de la fréquence ν_3 est fortement affectée par l'augmentation de la masse de l'atome métallique (tableau III) ce qui est en accord avec une structure tétraédrique.

b. Modes externes de vibration. — L'étude radiocristallographique montre que le composé cristallise dans le groupe d'espace P *n m a* avec quatre motifs par maille, comme

pour le dérivé de l'aluminium. Les paramètres de la maille sont identiques pour ces deux homologues, les clichés ne se différencient que par les intensités relatives.

Pour ces raisons, nous situons les atomes de gallium dans des sites *c* de multiplicité 4 et de symétrie C_s ([9]), les atomes de chlore pour huit d'entre eux dans des sites *c* et pour les huit autres dans des sites *d* de position générale.

L'éclatement de la vibration Σ^+ en deux composantes permet de localiser les groupements NO^+ dans des sites de symétrie C_s. Cela entraîne donc les mêmes corrélations entre groupe moléculaire, groupe de site et groupe facteur que pour $NOAlCl_4$.

D'après ces corrélations on prévoit onze bandes de vibrations externes qui doivent se dédoubler par couplage intermoléculaire. Cinq sont attribuables à des modes de libration et six à des modes de translation.

L'étude à haute résolution à différentes températures a été réalisée à l'aide d'un spectromètre « Coderg T 800 » à triple monochromateur, et d'un laser « Spectra-Physics » à argon ionisé. Cette étude nous permet de proposer pour la totalité des modes, les attributions reportées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Attribution des raies Raman à 80 K

Modes internes :

Fréquences	Attribution	Molécule isolée	Effet de site	Couplage intermoléculaire
357	ν_1	A_1	A′	A_g, B_{2g}
138-145	ν_2	E	A″	B_{1g}, B_{3g}
151-167			A′	A_g, B_{2g}
208	ν_4	F_2	A″	B_{1g}, B_{3g}
219-224			A′	A_g, B_{2g}
238			A′	A_g, B_{2g}
376-381	ν_3	F_2	A′	A_g, B_{2g}
393-400			A′	B_{2g}, A_g
410			A″	B_{2g}, B_{3g}

Modes externes :

Fréquences	Attribution (*)	Fréquences	Attribution (*)
40	T_A	97	R_B
49-52	R_B	102-107	T_A
61	R_A	120-126	T_B
64-71	R_A	186	T_B
77	T_B	275	R_B
85	T_A		

(*) A = NO^+; B = $GaCl_4^-$

En conclusion, l'étude radiocristallographique nous a permis de montrer que $NOGaCl_4$ est isotype de $NOAlCl_4$. L'étude des modes externes de vibration par diffusion Raman confirme ces résultats.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) PARTINGTON et WHYNES, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1952.
(2) H. GERDING et J. C. DUINKER, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 815.
(3) P. BARBIER, G. MAIRESSE et J. P. WIGNACOURT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 403.
(4) P. BARBIER, G. MAIRESSE, F. WALLART et J. P. WIGNACOURT, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 475.
(5) P. BARBIER et G. MAIRESSE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 66.
(6) H. A. OYES et W. BUES, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8, 1972, p. 31.
(7) L. A. WOODWARD, G. GARTON et H. L. ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3723.
(8) L. A. WOODWARD et A. A. NORD, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3721.
(9) *International Tables for X-Ray Crystallography.*

P. B., G. M. et J. P. W. :
Laboratoire de Chimie minérale I C. 8;
F. W. : *Laboratoire de Spectroscopie Raman C.* 5,
Centre de Spectrochimie,

Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq,*

MÉTALLURGIE. — *Précipitation hétérogène et discontinue sur les dislocations de la phase* θ′ *dans un alliage* Al-Cu 4 %. Note (*) de MM. **Pierre Guyot** et **Michel Wintenberger**, transmise par Jean-Jacques Trillat.

La germination hétérogène de précipités sur les dislocations est un phénomène qui a été fréquemment observé, en particulier dans le cas de la précipitation de la phase θ′ à partir de solutions solides sursaturées de cuivre dans l'aluminium [(1), (2)]. Ainsi, pour des alliages Al-Cu trempés puis maintenus à 200°C, on a montré par microscopie électronique en transmission (2) que les dislocations hélicoïdales fournissent des sites préférentiels de germination pour les précipités de θ′.

Les précipités de θ′ sont des plaquettes partiellement cohérentes situées dans les plans { 100 } de l'aluminium. Dans ces plans, la cohérence est presque parfaite; le défaut de cohérence qui se localise sur la surface latérale des plaquettes est en partie accommodé par des dislocations d'interface et peut se décrire par un vecteur **R** perpendiculaire au plan du précipité (3). Il existe ainsi une énergie d'interaction négative entre une dislocation de vecteur de Burgers **b** du type ⟨110⟩ et deux des trois familles de précipités θ′ : la famille pour laquelle **R** est perpendiculaire à **b** n'interagit pas avec la dislocation et on n'observe pas sa précipitation sur la dislocation (2). Il faut remarquer que la germination sur les dislocations coins est favorisée par rapport à celle sur les dislocations vis car l'énergie d'interaction, qui est due surtout à l'effet de taille du précipité, est beaucoup plus faible pour les dislocations vis.

Nous avons observé par microscopie électronique en transmission un nouveau type de précipitation hétérogène de θ′ sur les dislocations dans un alliage Al-Cu 4 % en masse. La précipitation se produit sur des boucles prismatiques de dislocations purement coins situées dans des plans { 110 } et se répète par montée de la boucle qui se développe dans son plan. On a donc un phénomène similaire à une précipitation plane discontinue.

Résultats expérimentaux. — La précipitation a surtout été observée dans des alliages Al-Cu 4 % en masse, trempés à l'eau, vieillis 6 h à 100 °C, puis révertis (5 mn à 210°C). C'est alors un phénomène secondaire de précipitation qui se produit pendant la durée de la réversion. Nous l'avons aussi obtenue, mais d'une manière moins nette, dans d'autres conditions, en particulier dans des alliages vieillis directement à 160°C (4).

Les micrographies 1 *a* et 1 *b* montrent la même région d'un échantillon réverti observée sous deux incidences différentes. On constate facilement que la précipitation de θ′ se produit ici dans deux plans { 110 }, P_1 et P_2, qui se coupent perpendiculairement. Les zones de précipitation sont d'une part tronquées par les surfaces de la lame et d'autre part bordées, dans l'épaisseur de l'échantillon, par des arcs de dislocations situés dans P_1 ou P_2. Ces dislocations sont purement coin avec un vecteur de Burgers perpendiculaire à P_1 ou P_2. Seules les boucles de dislocation entourant les plans de précipitation P_1 sont visibles sur la figure 1 *b*. En effet, pour P_2, le vecteur de Burgers $\mathbf{b} = [110]$, perpendiculaire à P_2, n'est pas en contraste : pour le réflecteur $\mathbf{g} = [1\bar{1}1]$ choisi, on a $\mathbf{g}.\mathbf{b} = 0$.

Les figures 2 et 3 montrent deux cas analogues de précipitation de θ′. On peut vérifier que pour chaque plan de précipitation, il y a seulement deux familles de précipités θ′ qui sont celles qui interagissent avec la boucle de dislocation prismatique ($\mathbf{b}.\mathbf{R} \neq 0$).

EXPLICATIONS DES PLANCHES

Fig. 1. — Al-Cu 4 % en masse. État réverti.
(*a*) Direction du faisceau électronique : [001]. Réflecteur **g** = [$\bar{2}$20].
(*b*) Direction du faisceau électronique : [011]. Réflecteur **g** = [1$\bar{1}$1].

Fig. 2. — Direction du faisceau électronique : [001]. Réflecteur **g** = [2$\bar{2}$0]. On distingue trois plans { 110 } de précipitation dans la figure principale.

Fig. 3. — Direction du faisceau électronique : [211]. Réflecteur **g** = [0$\bar{2}$2]. Trois familles de plans { 110 } interviennent.

DISCUSSION. — D'après les micrographies précédentes, il apparaît que le développement de la zone de précipitation de θ′ dans un plan déterminé { 110 } est directement relié à la montée dans ce plan de la boucle de dislocation qui la borde; cette boucle est prismatique et purement coin, de vecteur de Burgers < 110 >.

De nombreuses boucles de dislocation de ce type, de quelques centaines d'angströms de rayon, existent après trempe. Elles proviennent soit de la décomposition de dislocations hélicoïdales, soit de la précipitation des lacunes en boucles de Frank situées dans des plans { 111 }, ces dernières se transforment en boucles parfaites par passage d'une dislocation de Shokley et s'orientent ensuite par rotation vers un plan { 110 } ([5]).

Du fait de leur origine lacunaire, ces boucles grossissent par montée dans leur plan en absorbant des lacunes. Au cours de leur expansion, elles collectent les atomes de cuivre qui se trouvent dans leur voisinage immédiat et les draînent, par diffusion rapide dans le cœur de la dislocation vers les précipités de θ′ qui germent et croissent sur les boucles.

Les germes de θ′ se développent du côté en extension de la dislocation, c'est-à-dire à l'intérieur de la boucle, car les plaquettes de θ′ dilatent le réseau de l'aluminium ([3]). Aussi la boucle se trouvant toujours à l'extérieur de la zone de précipitation peut croître facilement sans avoir à franchir les précipités. Ce ne serait pas le cas pour une boucle qui se contracterait : on explique ainsi qu'on observe seulement des boucles qui se dilatent.

Pour que ce phénomène de précipitation se produise, il suffit que le gain d'énergie chimique de précipitation de la phase θ′ à partir de la solution solide, environ 100 cal.mole^{-1} d'alliage ([6]), soit supérieur à l'énergie correspondant à l'augmentation de longueur de la boucle de dislocation. Si on suppose que les atomes de cuivre sont seulement collectés sur une distance interatomique de part et d'autre des plans des boucles, cette condition est remplie pour des boucles de rayon supérieur à 300-400 Å, ce qui est compatible avec les observations.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) R. GRAF, *Thèse de Doctorat*, Paris 1956.
([2]) R. B. NICHOLSON, *Electron microscopy and strength of crystals*, Interscience Publishers, 1963, p. 861.
([3]) G. C. WEATHERLY et C. M. SARGENT, *Phil. Mag.*, 22, 1970, p. 1050.
([4]) P. GUYOT et C. CASTRE, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 373.
([5]) P. GUYOT et M. WINTENBERGER, Rapport interne Péchiney CRV/ES, 70/6, 1970.
([6]) P. VIGIER, A. M. KUBIK et M. WINTENBERGER, Rapport interne Péchiney CRV/ES, 69/20, 1969; Communication aux Journées d'Automne, 1969, Société Française de Métallurgie.

P. G. : *E. N. S. E. E. G.*,
Domaine Universitaire,
38401 *Saint-Martin-d'Hères;*
M. W. : *Aluminium Péchiney*
Centre de Recherches,
38340 *Voreppe*.

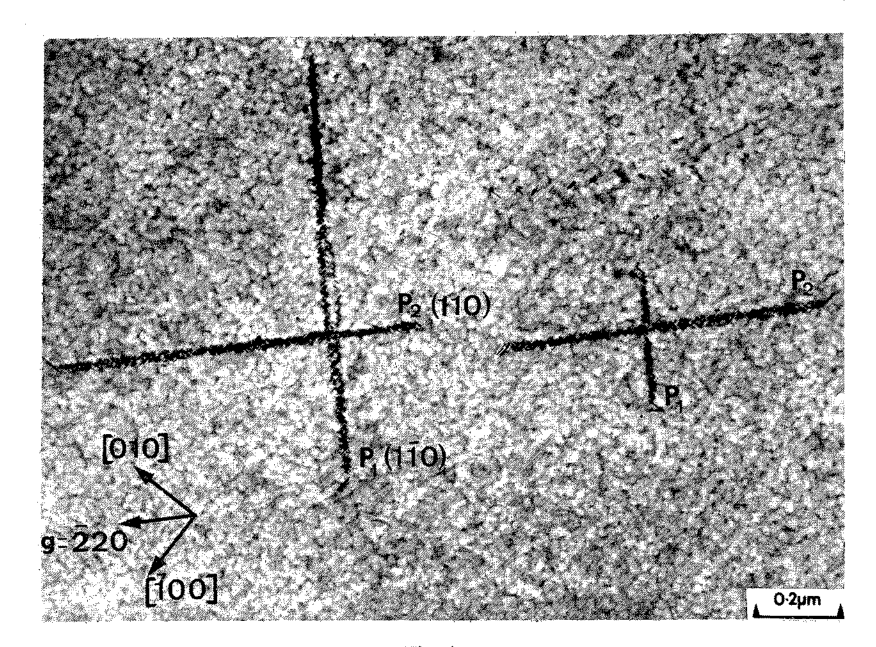


Fig. 1 *a*

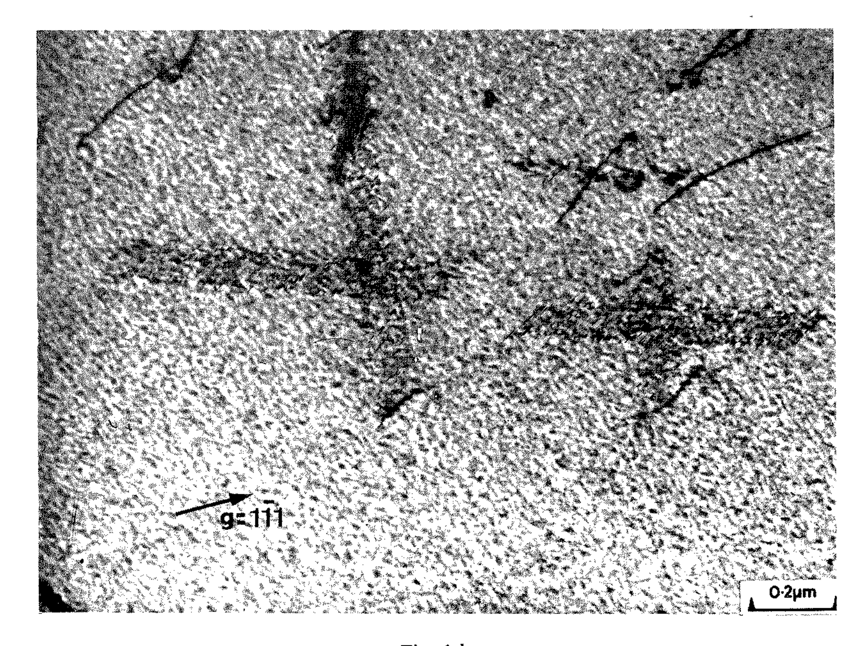


Fig. 1 *b*

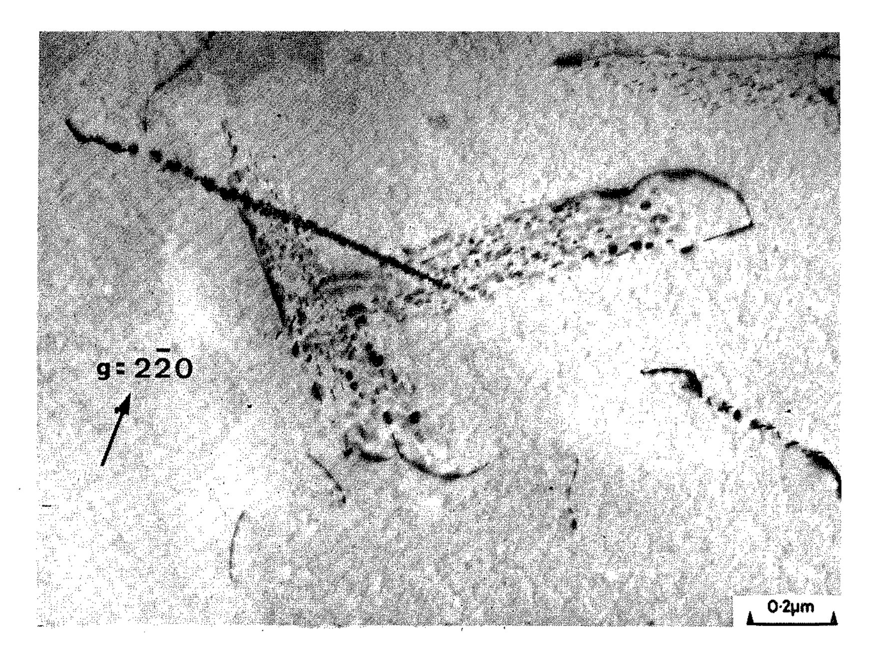


Fig. 2

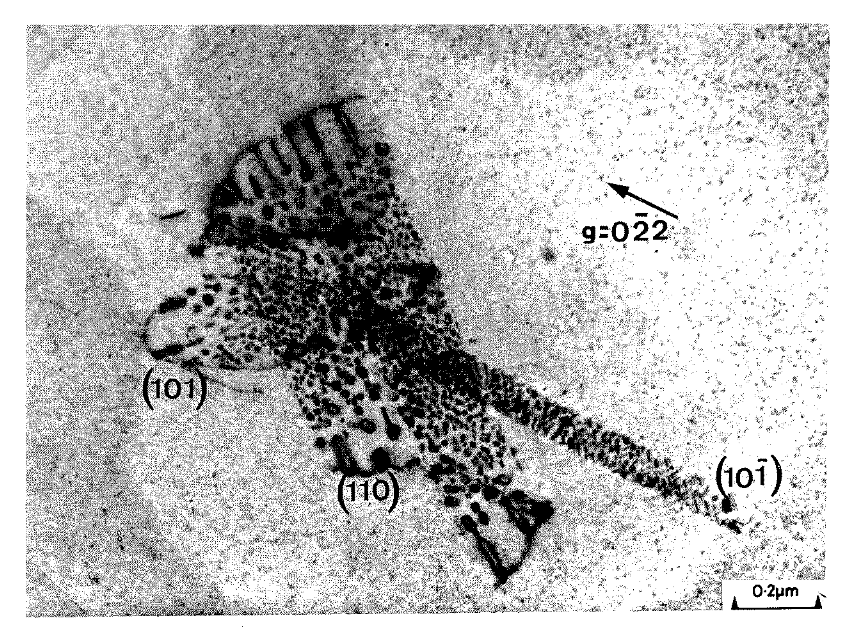


Fig. 3

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude géométrique de l'accolement des phases du système eutectique orienté lamellaire* Mg-Li. Note (*) de Mme **Michèle Mourey** et M. **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette Note, relative à l'étude théorique de l'accolement des deux phases cristallines qui constituent l'eutectique lamellaire Mg-Li, est une illustration de la méthode d'analyse proposée par Bollmann. Des résultats obtenus, on déduit un mécanisme plausible de formation de l'interface.

Cette étude fait suite aux travaux consacrés à l'élaboration de l'eutectique lamellaire Mg-Li et à la caractérisation des relations cristallographiques entre les phases constitutives de ce système [1].

On se réfère aux deux réseaux de translation, le réseau (1) (solution β riche en lithium, de maille cubique centrée, ayant pour paramètre $a_0 = 3{,}517$ Å) et le réseau (2) (maille hexagonale de la phase α riche en magnésium ayant pour paramètre $a = 3{,}1918$ Å et $c = 5{,}1319$ Å). On peut relier ces deux réseaux par une transformation homogène, représentée par une matrice A. Parmi toutes les transformations de matrice A, on cherche celle qui fait intervenir les atomes voisins les plus proches; d'après Bollmann [2] c'est celle pour laquelle la valeur du déterminant $(I - A^{-1})$ est minimale.

Prenons comme vecteurs unitaires du cristal (1) les vecteurs $\mathbf{u}_i'^{(1)}$ et comme repère orthonormé celui formé par les vecteurs $\mathbf{u}_i^{(1)}$ (*fig.*). La matrice de passage entre ces deux bases vectorielles est $S^{(1)}$ telle que

$$(\mathbf{u}_1'^{(1)}\,\mathbf{u}_2'^{(1)}\,\mathbf{u}_3'^{(1)}) = (\mathbf{u}_1^{(1)}\,\mathbf{u}_2^{(1)}\,\mathbf{u}_3^{(1)})\,S^{(1)}.$$

De même on a pour le cristal (2) :

$$(\mathbf{u}_1'^{(2)}\,\mathbf{u}_2'^{(2)}\,\mathbf{u}_3'^{(2)}) = (\mathbf{u}_1^{(2)}\,\mathbf{u}_2^{(2)}\,\mathbf{u}_3^{(2)})\,S^{(2)}.$$

Le choix des vecteurs $\mathbf{u}_i'^{(1)}$ et $\mathbf{u}_i'^{(2)}$ n'est pas arbitraire. Nous l'avons effectué en définissant au préalable la maille du cristal (2) et en cherchant dans le cristal (1) les vecteurs $\mathbf{u}_i'^{(1)}$ qui engendrent une maille aussi voisine que possible de la maille hexagonale (2) tant en ce qui concerne les relations d'orientation entre les vecteurs que les valeurs de leurs modules respectifs. Dans le repère orthornormé, la matrice A s'écrit :

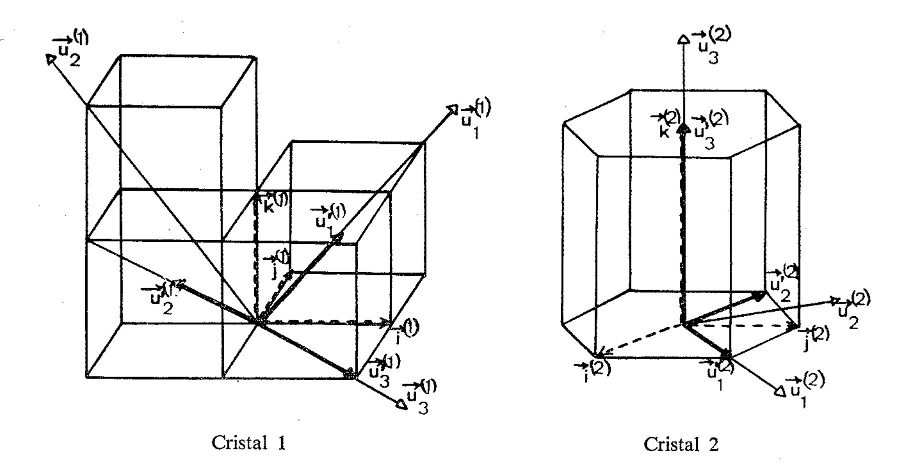
$$A = RS^{(2)}\,S^{(1)-1},$$

R désignant une matrice de rotation, matrice de passage entre les deux repères orthonormés.

Les calculs permettent de montrer que le déterminant de $(I - A^{-1})$ s'annule lorsque la matrice R représente une rotation d'axe $\mathbf{u}_1^{(1)} \equiv \mathbf{u}_1^{(2)}$ et d'angle très faible θ (de l'ordre de 2°).

On a

$$(I - A^{-1}) = \begin{bmatrix} 1 - \dfrac{a_0\sqrt{3}}{2a} & -\dfrac{a_0}{6a}\cos\theta & -\dfrac{a_0}{6a}\sin\theta \\ 0 & 1 - \dfrac{2\sqrt{2}\,a_0}{3a}\cos\theta & -\dfrac{2\sqrt{2}\,a_0}{3a}\sin\theta \\ 0 & \dfrac{a_0\sqrt{2}}{c}\sin\theta & 1 - \dfrac{a_0\sqrt{2}}{c}\cos\theta \end{bmatrix}.$$



Cristal 1 Cristal 2

On a donc déterminé une direction commune $[111]_\beta // [110]_\alpha$, direction fréquemment observée par microdiffraction électronique ([1]).

De plus, l'analyse de la matrice A permet de proposer un mécanisme de formation de l'interface. Le produit matriciel $S^{(2)} S^{(1)-1}$ peut en effet être décomposé en un produit de deux matrices D et C telles que

$$D = \begin{bmatrix} \dfrac{2a}{a_0\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{3a}{2a_0\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{c}{a_0\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad C = \begin{bmatrix} 1 & -\dfrac{1}{4\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

D est une matrice de déformation pure avec des dilatations principales qui ont pour valeurs 0,048, −0,037, 0,032; les axes principaux sont identifiés aux directions $[111]_\beta$, $[\bar{1}\bar{1}2]_\beta$, $[1\bar{1}0]_\beta$. C, de son côté, est une matrice de cisaillement.

Le choix des matrices composantes résulte :

d'une part de l'intérêt qu'offre pour le traitement physique du problème la prise en compte d'opérateurs simples — dilatation et cisaillement purs — dans l'obtention de l'interface;

d'autre part, du fait que les axes principaux de déformation correspondent à des directions cristallographiques simples.

On peut noter qu'en appliquant aux deux phases de notre système une autre méthode ([3]), les dilatations de la matrice de déformation pure faisant correspondre les deux réseaux ne sont pas toutes de même signe; la surface $(I - A^{-1}) = 0$ est un hyperboloïde à une nappe, ce qui exclut l'existence d'un minimum pour le déterminant. Si toutefois on introduit un maclage pour assurer la transformation de la phase hexagonale en phase cubique à faces centrées (définie par la matrice de cisaillement C) les dilatations sont de même

signe et le déterminant $(I - A^{-1})$ possède alors un minium. On pourrait alors en déduire la rotation correspondante.

En fait, l'étude doit conduire non à la connaissance du minimum du déterminant mais à la recherche des valeurs minimales des paramètres caractérisant l'énergie des interfaces possibles. C'est pourquoi nous nous sommes contentés d'une étude approchée d'un réseau « 0 » qui n'est peut-être pas le réseau « 0 » optimal mais qui donne une valeur approximative satisfaisante de l'orientation mutuelle des deux phases.

En conclusion, l'analyse proposée permet de traduire aisément l'orientation des deux mailles au niveau de l'interface à l'aide :

a. du cisaillement du cristal cubique centré parallèle au plan $[\bar{1}12]_\beta$ dans la direction $[111]_\beta$;

b. de dilatations (ou contractions) parallèles à des directions cristallographiques définies;

c. d'une rotation autour de l'axe $[111]_\beta$ d'un angle très faible.

Ces résultats sont à rapprocher des conclusions avancées par W. G. Burgers sur le processus de transformation allotropique du zirconium (4).

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) M. PRUD'HOMME, B. LAVELLE, B. PIERAGGI et F. DABOSI, *J. Crystal Growth*, 19, 1973, p. 65-73.

(2) W. BOLLMANN, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg New York, 1970.

(3) R. BONNET et F. DURAND, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 1045-1060.

(4) W. G. BURGERS, *Physica*, 1, 1934, p. 561-586.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Équipe de Recherche
associée du C. N. R. S. n° 263,
École Nationale Supérieure de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la synthèse et la dureté des diborures de holmium et de thulium.* Note (*) de MM. **Josef Bauer** et **Jean Debuigne**, présentée par M. Georges Chaudron.

La synthèse et l'étude de microdureté des composés HoB_2 et TmB_2 ont été réalisées. Les diborures de holmium et de thulium appartiennent à la famille des diborures métalliques type AlB_2. Une déformation plastique à froid en accord avec cette structure, a été observée. La dureté des échantillons a été mesurée.

Les diborures métalliques adoptent en général une structure simple type AlB_2, de maille élémentaire hexagonale. Dans le groupe d'espace P $6/m\ m\ m$-D_{6h}^1 (n° 191), les atomes métalliques occupent la position 0, 0, 0 et les atomes de bore les positions 1/3, 2/3, 1/2; 2/3, 1/3, 1/2. Les atomes de bore forment des réseaux plans hexagonaux semblables à ceux du graphite. Dans ces plans, la distance bore-bore est $a_0/\sqrt{3}$ avec a_0 paramètre de la maille élémentaire hexagonale. La distance entre ces réseaux plans est égale au paramètre c_0 de la maille élémentaire. Chaque atome de bore a six voisins métalliques, situés aux sommets d'un prisme droit à base triangle; la distance métal-bore a pour valeur $[(a_0^2/3) + (c_0^2/4)]^{1/2}$. Chaque atome métallique dans son site de la symétrie D_{6h} a douze voisins bore situés aux sommets d'un prisme droit à base hexagonale et voit en outre à travers les faces du prisme de bore, huit atomes métalliques à une distance comparable à leur diamètre. La coordinence effective de chaque atome métallique est donc 20. L'existence de cette structure dépend essentiellement de la distance bore-bore dans les réseaux plans. Cette distance bore-bore peut prendre des valeurs comprises entre 1,714 Å (CrB_2) et 1,91 Å (GdB_2) (1). Selon La Placa (2), dans la série des terres rares, seuls les éléments de rayon atomique inférieur à 1,80 Å peuvent former ces phases diborures. Les paramètres de maille des diborures de terres rares sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

Composé	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0	Référence
GdB_2 (*)	3,31	3,94	1,190	(2)
TbB_2	3,28	3,86	1,177	(2)
DyB_2	3,285	3,835	1,167	(2)
HoB_2	3,281	3,811	1,162	Ce travail
ErB_2	3,28	3,79	1,155	(2)
TmB_2 (**)	3,250	3,739	1,150	Ce travail
YbB_2 (***)	(3,24)	(3,72)	(1,15)	(3)
LuB_2	3,246	3,704	1,141	(4)
ScB_2	3,146	3,517	1,118	(4), (5)
YB_2	3,298	3,843	1,165	(6), (7)

(*) Stable seulement à haute température (3).

(**) Sturgeon (8) donne les paramètres $a_0 = 3,25$ Å, $c_0 = 3,73$ Å calculés à partir d'un film sur un échantillon polyphasé.

Castellano (3) donne les valeurs suivantes d'après une étude sur monocristaux : $a_0 = 3,26$ Å, $c_0 = 3,755$ Å.

(***) Valeurs prévues par K. E. Spear (3) estimant l'existence possible de cette phase YbB_2.

Nous devons signaler maintenant une erreur d'impression dans deux ouvrages de référence importants [([10]), ([11])]. La valeur donnée pour le paramètre a_0 de HoB_2 est 3,17 Å alors que la valeur dont disposaient les auteurs était probablement 3,27 Å.

Comme Solovyev et Spear ([12]) l'ont remarqué dans le système très voisin SmB, l'étude de la plasticité des phases est une méthode d'analyse qualitative très commode. Schwetz, Ettmayer, Kieffer et Lipp ([13]) donnent la microdureté Knoop sous une charge de 100 g pour les hectoborures des lanthanides et actinides. Pour compléter ces données, nous avons mesuré la microdureté de nos phases.

Les produits de départ, holmium, thulium et bore, sous forme de poudres, ont été pastillés à froid en cylindres de diamètre 5 mm, de masse approximative 0,5 g et de composition correspondant à la formule terre rare B_2. Le frittage, sous argon très bien purifié, a été obtenu par induction de courant de haute fréquence, les échantillons reposant dans une nacelle en cuivre refroidie. A 1 500°C, une sublimation importante de terre rare a été observée (Ho : $t_f = 1\,461$°C, $t_e = 2\,600$°C' Tm : $t_f = 1\,545$°C; $t_e = 1\,727$°C). Solovyev et Spear ([12]) ont rencontré les mêmes difficultés de préparation dans le cas du samarium. En effet, la tension de vapeur du thulium s'exprime selon l'équation

$$\log P_{\text{mm}} = 9{,}1761 - \frac{12\,552}{T},$$

où T est la température de Kelvin; il s'agit d'une tension de vapeur très élevée ([14]), celle du samarium est encore plus élevée, selon A. N. Nesmeyanov ([15]). L'appauvrissement en terre rare est cause de formation des composés terre rare-B_4 observés par métallographie et par diffraction des rayons X. Les paramètres mesurés à cette occasion sont pour HoB_4 : $a_0 = 7{,}087$ Å, $c_0 = 4{,}008$ Å et pour TmB_4 : $a_0 = 7{,}047$ Å, $c_0 = 3{,}983$ Å.

L'étude micrographique des échantillons a été effectuée à l'aide des méthodes habituelles. Notons toutefois que la dureté élevée des phases terre rare-B_4 a nécessité l'emploi du polissage au diamant. La microdureté des échantillons a été mesurée à l'aide d'un microduromètre « Leitz » à pénétrateur « Vickers » sous des charges de 15, 25, 100 et 200 gf. Pour chaque charge, il a été calculé la moyenne d'une vingtaine de pointés réalisés au centre de grains, dont le diamètre est au moins cinq fois celui de l'empreinte. Dans le cas du TmB_2, les mesures sous 100 et 200 gf ne furent pas possibles, par suite de la taille trop faible des grains. Les résultats de l'étude de microdureté sont résumés dans les équations des droites de Meyer où P est la charge en gramme-force et d le diamètre d'empreinte en micromètre; ces équations sont respectivement :

$$\log P = -0{,}137 + 1{,}64 \log d \quad \text{pour } HoB_2,$$

$$\log P = -0{,}632 + 2{,}3 \log d \quad \text{pour } TmB_2.$$

Les duretés Vickers correspondantes, pour une charge de 100 gf, sont de 450 ± 20 kgf/mm² pour HoB_2 et de 1 020 ± 50 kgf/mm² pour TmB_2. Dans ce dernier cas, il s'agit d'une valeur extrapolée.

L'examen micrographique des pointés de microdureté révèle une déformation plastique à froid constituée de glissements. De la structure cristalline des composés et des orientations mutuelles des trois systèmes de glissement observés autour des empreintes, il apparaît

qu'on se trouve en présence de glissement prismatique, c'est-à-dire selon les plans [10.0], [01.0] et [11.0]. On peut s'attendre à mettre en évidence le même type de déformation plastique dans tous les autres diborures type AlB_2.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. L. HOARD et R. E. HUGUES, *The Chemistry of Boron and its Compounds* (E. L. MUTTERTIES Éd.), John Wiley and Sons, New York, 1967, p. 134.

(2) S. J. LA PLACA, Communication privée à Ben Post, citée dans *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes* (R. M. ADAMS Éd.), Interscience Publishers, New York, 1962, p. 201-371.

(3) K. E. SPEAR, *Phase Behavior and Related Properties of Rare-Earth Borides*, à paraître sous forme d'un chapitre de l'Ouvrage : *Phase Diagrams, Materials Science and Technology*, IV (A. M. ALPER Éd.), Academic Press, New York (publication courant 1973).

(4) M. PRZYBYLSKA, A. M. REDDOCH et G. J. RITTER, *J. Amer. Cer. Soc.*, 85, 1963, p. 407-411.

(5) N. N. ZHURALEV et A. A. STEPANOVA, *Kristallografiya*, 3, 1958, p. 83-85; *Soviet. Phys.-Crist.*, 3, 1958, p. 76-77.

(6) C. E. LUNDIN, *Rare Earth Metal Phase Diagrams*, Communication présentée au *Symposium annuel sur les Terres rares* de l'American Society for Metals, Chicago, novembre 1959.

(7) J. BAUER, *Strukturchemische Untersuchungen am Dreistoff Yttrium-Bor-Kohlenstoff* (*Thèse*, Université de Vienne, 1971).

(8) G. D. STURGEON, *Thèse de Doctorat*, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 1964.

(9) R. N. CASTELLANO, *Materials Research Bulletin*, 7, 1972, p. 261-266.

(10) F. A. SHUNK, *Constitution of Binary Alloys*, 2e supplément, Mc Graw Hill Co., New-York, 1969, p. 38.

(11) W. B. PEARSON, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press (1re éd.), 2, 1967, p. 411.

(12) G. I. SOLOVYEV et K. E. SPEAR, *J. Amer. Cer. Soc.*, 55, nº 9, 1972, p. 475-479.

(13) K. SCHWETZ, P. ETTMAYER, R. KIEFFER et A. LIPP, *J. Less-Common Metals*, 26, 1972, p. 99-104.

(14) F. H. SPEDDING, R. I. BARTON et A. H. DAANE, *J. Amer. Cer. Soc.*, 79, 1957, p. 5160.

(15) A. N. NESMEYANOV, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier, 1963.

Département de Chimie-Métallurgie,
Laboratoire de Métallurgie,
I. N. S. A.,
20, *avenue des Buttes-de-Coësmes,*
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés des ions thalleux dans le diméthylacétamide.*

Note (*) de Mme **Mylène Bréant, Jean-Paul Nicolas, Shafiqul Alam** et Mme **Madeleine Lavergne**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans le diméthylacétamide, les ions thalleux forment avec les anions Cl^-, Br^-, I^- et N_3^- des précipités TlX et des complexes solubles TlX_2^- dont nous avons déterminé les constantes caractéristiques. A partir de ces valeurs et du potentiel normal du couple Tl/Tl^+, nous avons estimé, par la méthode de Strehlow, les coefficients de transfert des espèces Tl^+, X^- et TlX_2^-.

Les propriétés des ions monovalents Ag^+ et Tl^+ ont fait l'objet de nombreuses investigations dans les milieux non aqueux, la formation de sels insolubles AgX ou TlX avec un certain nombre d'anions X^- (Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, etc.) constituant une voie d'accès aux coefficients de transfert des anions suscités.

A ce titre, nous avons analysé le comportement des ions thalleux dans le diméthylacétamide (DMA), milieu dipolaire, aprotonique et dissociant ($\varepsilon = 37{,}8$).

Les caractéristiques du solvant et les conditions de travail utilisées ont été précisées dans une publication antérieure (1).

Nous avons tout d'abord déterminé le potentiel normal du couple Tl/Tl^+ en *milieu non complexant* : perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M dans le diméthylacétamide.

A une électrode de platine tournante thalliée (2) la courbe $E = f(\log |Tl^+|)$ est une droite de pente 60,5 mV/un. log pour des concentrations en cation variant de 10^{-4} à 10^{-2} N. Le système Tl/Tl^+ est donc rapide dans le diméthylacétamide. En extrapolant cette droite à $|Tl^+| = 1$, nous avons obtenu

$$E^{\circ}_{Tl/Tl^+} = -1{,}052 \pm 0{,}005\ \mathrm{V}$$

par rapport au potentiel Fc/Fc^+ du système ferrocène-ferricinium.

En utilisant la méthode de Strehlow (3) et la valeur

$$E^{\circ}_{Tl/Tl^+} = -0{,}732/Fc/Fc^+,$$

déterminée en milieux aqueux (4), nous estimons le coefficient de transfert γ_{Tl^+} caractéristique de l'ion thalleux :

$$p\,\gamma_{Tl^+}^{H_2O(DMA)} = \frac{-0{,}732-(-1{,}052)}{0{,}059} = 5{,}5 \pm 0{,}1.$$

Le diméthylacétamide solvate donc l'ion Tl^+ beaucoup plus énergiquement que ne le fait l'eau, ce qui est conforme au comportement général des solvants dipolaires aprotoniques vis-à-vis des cations : le coefficient de transfert de l'ion Tl^+, de l'eau au DMSO, est égal à 6,0 (5) et les coefficients relatifs au cation Ag^+ sont compris entre 5,1 et 7,8 selon le solvant aprotonique considéré [(1), (5), (6), (7)].

Par addition de chlorure, de bromure, d'iodure ou de triazoture à une solution thalleuse dans le diméthylacétamide, il apparaît un précipité qui se redissout dans un grand excès de réactif. La réaction peut être suivie par potentiométrie à l'électrode de platine thalliée :

nous avons obtenu des courbes logarithmiques dont l'analyse, selon le procédé mathématique classique, conduit à la formule TlX et aux valeurs $p\ K_S$ des produits de solubilité consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Anion	$p\ K_{S(DMA)}$	$p\ K_{S(H_2O)}$ (4)	$p\ \gamma_{X^-}$	$p\ \gamma_{X^-}$ (1)
Cl^-	$8,9 \pm 0,3$	3,5	$-10,9 \pm 0,3$	$-10,5 \pm 0,3$
Br^-	$8,1 \pm 0,3$	5,2	$-8,4 \pm 0,3$	$-8,2 \pm 0,3$
I^-	$6,8 \pm 0,3$	6,9	$-5,4 \pm 0,3$	$-5,3 \pm 0,3$
N_3^-	$6,9 \pm 0,3$	3,7	$-8,7 \pm 0,3$	$-8,2 \pm 0,3$

Par comparaison avec les valeurs correspondantes dans l'eau, nous avons obtenu les coefficients de transfert des anions Cl^-, Br^-, I^- et N_3^-. Ces résultats sont en bon accord avec ceux que J. Georges (1) a déduit des produits de solubilité des sels d'argent étudiés par A. J. Parker (8). Ils confirment la faible solvatation des anions par le diméthylacétamide, la différence avec la solvatation par l'eau étant d'autant plus grande que l'anion est plus petit.

Les courbes potentiométriques analysées ci-dessus ne mettent pas en évidence la redissolution des précipités TlX. Nous avons donc analysé la formation des complexes supérieurs $TlX_n^{(n-1)-}$ par la méthode polarographique de Lingane (9), procédé qui permet d'opérer en présence d'un grand excès d'agent complexant. Les vagues de réduction obtenues sont déformées par la présence de maximums que nous avons pu, sauf en présence de triazoture, supprimer par addition de « Tiron ».

En milieu de chlorure, bromure et iodure, les courbes

$$(E_{1/2})_X = f(\log|X^-|)$$

répondent à l'équation théorique :

$$(E_{1/2})_X = (E_{1/2})_{Tl^+} + 0{,}059\, n \log|X^-| + 0{,}059 \log \beta_n,$$

avec : X = Cl, Br, I,

$$\beta_n = \frac{|TlX_n^{(n-1)-}|}{|Tl^+|.|X^-|^n},$$

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague relatif à la réduction des ions thalleux en milieux complexant (X) et non complexant : $(E_{1/2})_{Tl^+} = -0{,}910 \pm 0{,}010$ par rapport au système Fc/Fc^+.

Les valeurs rassemblées dans le tableau 2 mettent en évidence l'augmentation de stabilité des complexes TlX_2^- due au passage en milieu non aqueux.

TABLEAU II

Anion	0,059 n (mV/un. log)	(a)	$p\ \beta_{2(DMA)}$	(b)	$p\ \gamma_{TlX_2^-}$
Cl^-	121	420	$7,2 \pm 0,2$	0,6	$8,9 \pm 0,9$
Br^-	116	370	$6,4 \pm 0,2$	0,9	$5,6 \pm 0,9$
I^-	116	360	$6,2 \pm 0,2$	2,0	$0,9 \pm 0,9$

(a) $(E_{1/2})_{Tl^+} - (E_{1/2})_X$; (b) $p\ \beta_{2(H_2O)}$ (4).

Cette variation de stabilité peut être interprétée à l'aide des coefficients de solvatation des ions Tl^+ et X^- selon l'expression

$$(p\,\beta)_{H_2O} = (p\,\beta)_{DMA} + p\,\gamma_{Tl^+} + 2\,p\,\gamma_{X^-} - p\,\gamma_{TlX_2^-}$$

qui conduit aux valeurs $p\,\gamma_{TlX_2^-}$ du tableau II. Ces chiffres confirment le fait que les anions sont moins solvatés par le diméthylacétamide que par l'eau, l'ordre, fonction de la taille des anions, étant le suivant :

$$Cl^-, \quad TlCl_2^-, \quad Br^-, \quad N_3^-, \quad TlBr_2^-, \quad I^-, \quad TlI_2^-.$$

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) M. Bréant, J. Georges, J. L. Imbert et D. Schmitt, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 245.
(2) O. W. Brown et A. Mac Glynn, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 53, 1928, p. 351.
(3) H. Strehlow, dans J. J. Lagowski (Ed), *The Chemistry of Non aqueous Solvents*, I, Academic Press, New-York, 1966, p. 129.
(4) L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability Constants of metal ion complexes*, The Chemical Society, London, 1964.
(5) M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4550.
(6) M. Bréant, C. Buisson, M. Porteix, J. L. Sue et J. P. Terrat, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 409.
(7) M. Bréant et M. Porteix, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1069.
(8) R. Alexander, E. C. F. Ko, Y. C. Mac et A. J. Parker, *J. Amer. chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
(9) J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 1.

Équipe de Recherches C. N. R. S. n° 100,
Bât. 401,
Institut national des Sciences appliquées de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein*,
69621 *Villeurbanne*

et

Centre de Chimie analytique de l'Université de Lyon I.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du comportement électrochimique du mercure dans l'acide trifluorométhanesulfonique. Application à la réalisation d'une électrode de référence.* Note (*) de MM. **Javier Verastegui, Gérard Durand** et **Bernard Trémillon,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons entrepris l'étude électrochimique d'un nouveau solvant, l'acide trifluorométhanesulfonique. Le système mercure-mercure (I) a été étudié et utilisé pour constituer une électrode de référence dans ce solvant.

L'acide trifluorométhanesulfonique, HCF_3SO_3, a été synthétisé pour la première fois en 1954 par Haszeldine et Kidd ([1]). Ses principales utilisations relèvent actuellement du domaine de la synthèse organique [([2]) à ([5])]. L'avantage que l'on peut attendre de son emploi comme solvant est de permettre d'explorer l'échelle générale d'acidité du côté des milieux très acides.

Nous avons entrepris une étude électrochimique que nous avons débutée en examinant le comportement du mercure dans ce solvant. Cela présente en effet un double intérêt. En premier lieu, l'électrode à gouttes de mercure constitue un moyen d'étude des réactions en solution, très utilisé dans les solvants par suite de la reproductibilité des résultats qu'elle fournit; il convient donc de préciser ses conditions d'utilisation dans l'acide trifluorométhanesulfonique. D'autre part, le mercure, associé à l'une de ses formes oxydées, Hg (I) ou Hg (II), est très souvent utilisé pour constituer une électrode de référence.

Nous avons tout d'abord déterminé les états d'oxydation stables. Pour cela, nous avons oxydé du mercure coulométriquement à intensité constante, en solution de base forte ($CF_3SO_3^-$) à la concentration 1 M. La diminution de masse du mercure permet de déterminer le nombre de Faradays échangés par atome-gramme lors de la réaction d'oxydation. Les résultats obtenus (0,782, 0,918 et 0,771) permettent de penser que le mercure est oxydé à l'état mercureux (l'imprécision des résultats provient des difficultés de récupération du mercure après la coulométrie).

Ce résultat a été confirmé par voltampérométrie. En utilisant une électrode de platine poli, nous avons tracé les courbes courant-potentiel correspondant à une solution de sulfate mercureux (toujours en milieu base forte 1 M). Il apparaît une vague de réduction dont la hauteur augmente proportionnellement à la concentration de sel mercureux. Le potentiel de demi-vague correspond au potentiel d'oxydation du mercure à une électrode à gouttes. Compte tenu des résultats de la coulométrie, on peut affirmer que cette vague est due à la réduction des ions Hg (I) en mercure.

On constate d'autre part qu'il n'apparaît aucune vague d'oxydation : Hg (I) n'est donc pas oxydable en Hg (II) dans ce milieu. Cela tiendrait à la faible solubilité des sels mercuriques : en agitant pendant plusieurs heures du sulfate mercurique dans la solution basique, il n'apparaît aucune vague de réduction; mais en ajoutant du mercure à la solution précédente, on fait réapparaître la vague de réduction, due à Hg (I) formé par réaction de Hg (II) sur le mercure. Tous ces résultats confirment bien que le mercure (I) est la seule espèce oxydée stable en milieu base forte 1 M.

L'ion Hg (I) existe dans beaucoup de solvants sous la forme dimère Hg_2^{2+}, et nous avons recherché s'il en est de même dans l'acide trifluorométhanesulfonique. Selon

l'hypothèse envisagée – existence de Hg^+ ou de Hg_2^{2+} – le nombre d'électrons échangés par ion mercureux produit lors de la réaction d'oxydation doit être égal à 1 ou à 2. Par conséquent, la valeur du terme 2,3 $(RT/n\,F)$ de la relation de Nernst doit être égal à 60 ou 30 mV. L'analyse de la courbe courant-potentiel tracée à une électrode à gouttes de mercure et correspondant à une solution de Hg (I) (en milieu base forte 1 M) montre que la variation du potentiel en fonction de l'intensité est linéaire avec une pente de 32 ± 1mV. L'ion mercureux est donc, dans l'acide trifluorométhanesulfonique sous la forme dimère Hg_2^{2+}.

Ce résultat peut être confirmé en déterminant la variation du potentiel d'équilibre du système Hg (I)/mercure (avec une électrode à gouttes) en fonction du logarithme de la concentration des ions Hg_2^{2+} en solution. Cette variation est linéaire, dans le domaine de concentration compris entre 2.10^{-4} et $6{,}7.10^{-2}$ M, et la pente est de 28 ± 1 mV. Cette valeur confirme donc le résultat précédent. Pour des concentrations de Hg (I) plus élevées que $6{,}7.10^{-2}$ M, le potentiel de l'électrode ne varie plus et l'on observe simultanément l'apparition d'un précipité blanc au sein de la solution; le précipité peut être attribué au trifluorométhanesulfonate mercureux $Hg_2(CF_3SO_3)_2$. La réaction électrochimique correspondant à l'oxydation du mercure en milieu base forte 1 M ($[CF_3SO_3^-] = 1$ M) est alors :

$$(1) \qquad 2\,Hg+2\,CF_3SO_3^- - 2\,e^- \rightarrow Hg_2(CF_3SO_3)_2 \downarrow .$$

La solubilité apparente de $Hg_2(CF_3SO_3)_2$ est voisine de $6{,}7.10^{-2}$ M dans le milieu considéré.

Afin de préciser encore ce comportement du mercure, nous avons étudié l'influence de l'acidité du milieu sur la réaction électrochimique d'oxydation, en déterminant les courbes courant-potentiel d'oxydation de l'électrode à gouttes de mercure en présence de base forte ($CF_3SO_3^-$) à concentration variable : 0 à 1,27 M. Si un complexe basique de l'ion Hg_2^{2+}, c'est-à-dire $Hg_2(CF_3SO_3)^+$, se formait avant le composé 1 : 2 peu soluble, la courbe courant-potentiel devrait subir une modification avec la concentration de $CF_3SO_3^-$. Or, il n'en est rien, prouvant qu'en solution existe uniquement l'ion libre solvaté Hg_2^{2+}; le composé peu soluble $Hg_2(CF_3SO_3)_2$ apparaît aux basicités les plus élevées lorsque son produit de solubilité est atteint.

Ce résultat a été confirmé potentiométriquement.

En milieu très acide, le mercure est oxydé par les protons de l'acide introduit. L'ion Hg_2^{2+} constitue alors la seule espèce possible du mercure dans le solvant considéré.

En résumé, l'électrode à gouttes de mercure peut être utilisée dans l'acide trifluorométhanesulfonique, en milieu neutre et basique. L'ion mercureux Hg_2^{2+} est le seul produit d'oxydation soluble stable; il est faiblement acide, formant avec l'ion base forte $CF_3SO_3^-$ un composé peu soluble, le trifluorométhanesulfonate mercureux, dont le produit de solubilité a pour valeur approximative :

$$K_S = [Hg_2^{2+}][CF_3SO_3^-]^2 \approx 6{,}7.10^{-2}\,mol^3.l^{-3}.$$

L'étude voltampérométrique et potentiométrique précédente ayant montré le comportement réversible du système mercure-mercure (I), nous l'avons alors utilisé pour constituer une électrode de référence permettant de poursuivre l'étude électrochimique du solvant considéré.

Afin que l'électrode conserve un potentiel invariable, toutes les espèces qui participent au système électrochimique doivent avoir une activité constante. Il convient donc d'utiliser le système envisagé en milieu suffisamment basique pour insolubiliser $Hg_2(CF_3SO_3)_2$. et de maintenir constante la concentration des ions trifluorométhanesulfonate en solution, La réaction électrochimique correspondante est alors la réaction (1).

Expérimentalement, nous avons procédé de la manière suivante : dans le compartiment séparé d'une électrode en H, contenant une solution de trifluorométhanesulfonate 0,1 M dans HCF_3SO_3, du mercure est oxydé coulométriquement à intensité de courant constante (10 mA) pendant un temps suffisamment long (15 000 s); il se forme un abondant précipité de $Hg_2(CF_3SO_3)_2$. Le compartiment intermédiaire, destiné à plonger dans les solutions dont on mesurera le potentiel, est rempli d'une solution de trifluorométhanesulfonate 0,1 M dans HCF_3SO_3.

Selon ce procédé, nous avons préparé deux électrodes de référence identiques et nous les avons comparées :

– la différence de potentiel observée entre les deux électrodes est minime (4 mV après 1 h de préparation, 2 mV après 25 jours);

– après avoir imposé une différence de potentiel (50 mV) entre les deux électrodes, elles reviennent instantanément au potentiel d'équilibre dès l'ouverture du circuit;

– en utilisant l'une de ces électrodes comme indicatrice et l'autre comme référence, dans un montage électrique à trois électrodes, et en traçant la courbe courant-potentiel, on obtient la droite représentant la loi d'Ohm. On en déduit une valeur approximative de la résistance de l'électrode : 12 000 Ω.

Les résultats montrent que cette électrode de référence fonctionne correctement dans l'acide trifluorométhanesulfonique; cela justifie l'utilisation que nous en avons faite dans la suite de notre étude.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

(1) R. N. Haszeldine et J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4228.
(2) T. Gramstad et R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4069.
(3) J. Burdon et V. C. R. Mc Loughlin, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1.
(4) R. L. Hansen, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4322.
(5) M. Hanack, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 209.

Laboratoire de Chimie analytique et d'Électrochimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de l'oxyde de thallium* Tl_4O_3. Note (*) de MM. **René Marchand** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure cristalline de l'oxyde Tl_4O_3 de symétrie monoclinique a été déterminée à partir de clichés de Weissemberg. Le polyèdre de coordination du thallium III est un octaèdre distordu. Ces octaèdres assemblés par mise en commun d'arêtes, constituent des files doubles parallèles à l'axe *b*. Le doublet solitaire du thallium I joue un rôle stéréochimique dans cette structure.

L'existence de l'oxyde de thallium Tl_4O_3 a été signalée par nous-mêmes et par Sabrowsky [(1), (2)]. Une étude effectuée à partir d'un monocristal de mauvaise qualité n'avait permis que la détermination des paramètres de la maille élémentaire :

$$a = 10{,}88 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$b = 3{,}45 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}61 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$
$$\beta = 109^\circ 35' \pm 15'.$$

Les cristaux de $Tl_4\ O_3$ sont facilement déformables. Ils se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires développées selon *b* et à un degré moindre selon *c*. Nous avons pu isoler un cristal de très faibles dimensions (10/100, 1/100, 0,1/100 de millimètre) de qualité suffisante pour permettre la détermination de la structure.

Les clichés intégrés de Weissemberg (radiation Cu K_α) ont été effectués en utilisant la technique des films multiples pour les plans $h\,0\,l$, $h\,1\,l$, $h\,2\,l$. Après corrections de Lorentz et de polarisation, et mise à l'échelle relative, on dispose de 302 réflexions indépendantes. Il n'a pas été effectué de corrections d'absorption. Les coordonnées approximatives des atomes de thallium ont été obtenues à partir d'une projection de la fonction de Patterson selon (010). La détermination structurale nous a conduit à retenir parmi les groupes spatiaux possibles proposés par Sabrowsky le groupe spatial $P\,2_1/m$ (2). Les atomes de thallium et d'oxygène sont en position 2 *e*.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope

Atome	Position	X	Y	Z	B (Å)²
Tl_1	2 *e*	0,1327 (04)	1/4	0,2262 (06)	(*)
Tl_2	2 *e*	0,1462 (04)	1/4	0,6941 (06)	(*)
Tl_3	2 *e*	0,6335 (04)	1/4	0,9301 (07)	(*)
Tl_4	2 *e*	0,6086 (04)	1/4	0,4256 (07)	(*)
O_1	2 *e*	0,3842 (54)	1/4	0,3557 (66)	1,5 (1,2)
O_2	2 *e*	0,8231 (41)	1/4	0,5293 (54)	0,7 (0,7)
O_3	2 *e*	0,4033 (35)	1/4	0,7619 (54)	0,3 (0,7)

Une carte de Fourier tridimensionnelle obtenue en appliquant la méthode de l'atome lourd a permis de localiser les atomes d'oxygène. Un affinement par une méthode de moindres carrés [effectué à l'aide du programme SFLS-5 ([3])] conduit à un facteur de reliabilité de 0,105 pour les 302 réflexions mesurées. Le rejet de 6 réflexions et l'utilisation d'un

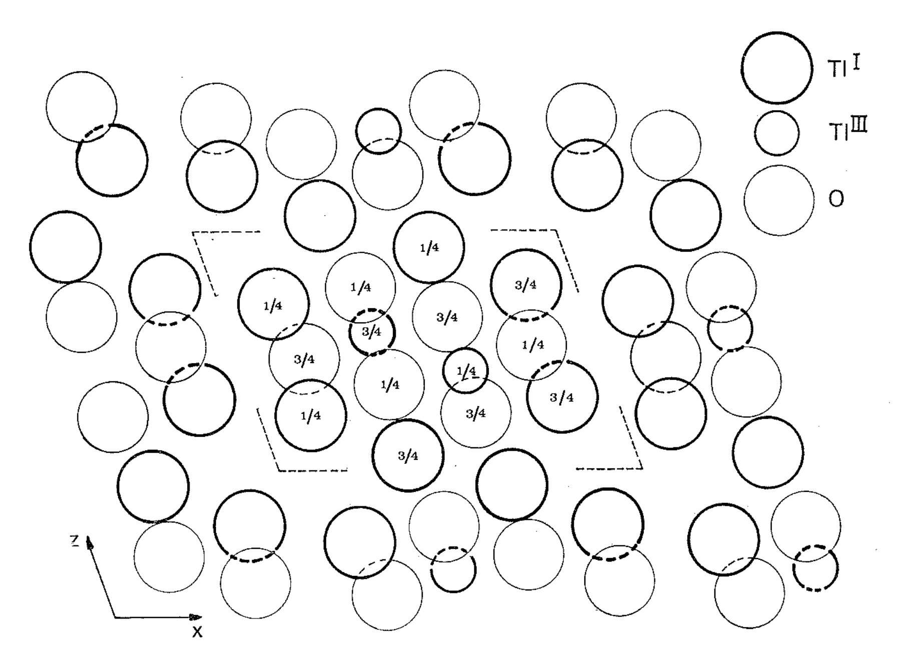


schéma de pondération de Hughes abaissent le facteur de reliabilité classique à 0,077, le facteur de reliabilité pondéré :

$$R\omega = \left[\frac{\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega(|F_o|)^2}\right]^{1/2}$$

est alors de 0,046. Cet affinement porte sur les positions atomiques, sur les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'oxygène et sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope du thallium. Les résultats sont donnés dans les tableaux I et II.

La figure représente la projection de la structure selon (010) et le tableau III donne les principales distances interatomiques.

TABLEAU II

Tenseur d'agitation thermique β

Atome	B (équiv.) (*)	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Tl_1	2,51	0,0029 (4)	0,1024 (505)	0,0052 (7)	0	—0,0002 (5)	0
Tl_2	2,28	0,0019 (3)	0,1132 (495)	0,0028 (7)	0	0,0006 (4)	0
Tl_3	2,55	0,0015 (3)	0,1187 (495)	0,0060 (9)	0	0,0006 (5)	0
Tl_4	2,06	0,0003 (2)	0,1050 (505)	0,0054 (9)	0	0,0010 (4)	0

TABLEAU III

Principales distances interatomiques (Å)

$Tl_1—O_1$	2,58 (05)	$Tl_3—O_3$	3,04 (04) (*)
$Tl_1—O_2$	2,46 (03) (*)	$Tl_4—O_2$	2,20 (04)
$Tl_2—O_3$	2,67 (04)	$Tl_4—O_3$	2,21 (03) (*)
$Tl_2—O_2$	2,52 (03) (*)	$Tl_4—O_1$	2,32 (06)
$Tl_3—O_3$	2,40 (03)	$Tl_4—O_1$	2,38 (04) (*)
$Tl_3—O_1$	2,73 (04) (*)		

(*) Ces distances interviennent deux fois dans le polyèdre de coordination.

Le thallium au degré d'oxydation III (noté Tl_4 dans les tableaux) est au centre d'octaèdres TlO_6 distordus. Ces octaèdres s'assemblent par mise en commun d'arêtes pour former des files doubles parallèles à l'axe *b*. Il y a trois types d'atome de thallium au degré d'oxydation I que nous avons noté Tl_1, Tl_2 et Tl_3 dans les tableaux. Le doublet solitaire du thallium I joue un rôle stéréochimique dans cette structure. Ce rôle est particulièrement net pour Tl_1 et Tl_2, chacun d'eux est situé au sommet d'une pyramide triangulaire dont la base est constituée de trois atomes d'oxygène : les distances Tl—O sont alors comprises entre 2,46 et 2,58 Å, ce qui est comparable aux distances observées dans Tl_3BO_3, $Tl_6Si_2O_7$, Tl_3PO_4 et Tl_2O [(4) à (7)]. La coordinence de Tl_3 est plus irrégulière : un oxygène est situé à courte distance (2,40 Å), deux sont situés à une distance moyenne (2,73 Å) et deux autres sont plus éloignés (3,04 Å), il convient de remarquer que ces oxygènes sont tous situés d'un même côté par rapport au thallium.

La plasticité du cristal peut s'expliquer par le glissement l'un sur l'autre des plans d'atomes de thallium I parallèles à (100).

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) M. TOURNOUX, R. MARCHAND et M. BOUCHAMA, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1201.
(2) H. SABROWSKY, *Naturwiss.*, 56, 1969, p. 414.
(3) C. T. PREWITT, *Fortran IV Full Matrix Cristallographie Least Squares*, Programm SFLS-5, 1966.
(4) R. MARCHAND, Y. PIFFARD et M. TOURNOUX, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 177.
(5) Y. PIFFARD, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1973.
(6) M. GANNE et M. TOURNOUX, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1755.
(7) H. SABROWSKY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 381, n° 3, 1971, p. 266.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Distorsion de type Jahn-Teller et répartition des cations dans les oxydes spinelles* $CoMn_xCr_{2-x}O_4$ $(0 \leqq x \leqq 2)$. *Étude par diffraction des rayons X et des neutrons.* Note (*) de MM. **Bernard Mansour, Noël Baffier** et **Michel Huber,** présentée par M. Georges Chaudron.

Les manganites spinelles $CoMn_xCr_{2-x}O_4$ présentent une distorsion tétragonale pour $x \leqq 0{,}90$; celle-ci intervient dès que 60 % des ions manganèse sont présents dans les sites octaédriques. L'étude de la distribution cationique par diffraction des rayons X et des neutrons permet de montrer que la substitution du chrome par le manganèse se fait presque uniquement dans les sites B.

L'étude de l'effet Jahn-Teller coopératif et de la distribution des cations dans les oxydes spinelles $CoMn_xCr_{2-x}O_4$ s'insère dans le cadre plus général de la détermination précise de la répartition cationique dans les manganites spinelles des métaux de transition de la première série [(1) à (4)].

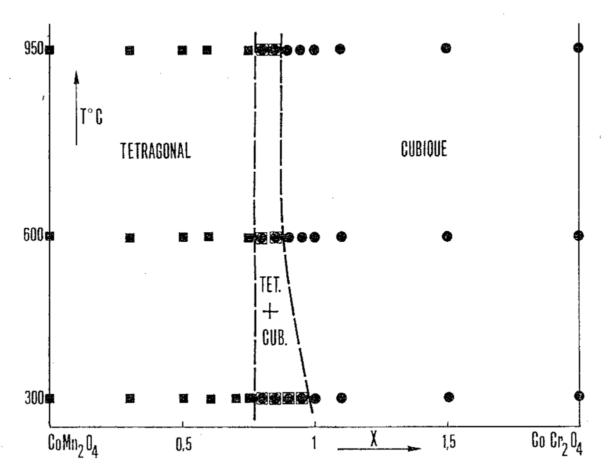


Fig. 1. — Diagramme de phase du système $CoMn_xCr_{2-x}O_4$.

La calcination du mélange des nitrates de cobalt, chrome et manganèse, suivie d'un broyage du mélange d'oxydes obtenu et d'un chauffage à 950°C pendant 5 jours permet d'obtenir des composés purs dont on maintient la structure de haute température par trempe dans l'azote liquide. Nous obtenons par ce procédé un composé pur exempt de phases parasites, en particulier du cobaltite de manganèse Co_2MnO_4 signalé par Bühl (5).

1. ÉTABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE PHASES TEMPÉRATURE-COMPOSITION ET VARIATION DES PARAMÈTRES. — La figure 1 représente le diagramme de phases du système $CoMn_xCr_{2-x}O_4$ (les recuits, d'une durée de 5 jours, ont été suivis d'une trempe dans l'azote liquide).

On peut distinguer trois domaines à 950°C :

— $0 < x \leqq 0{,}80$: domaine monophasé tétragonal $c/a > 1$;

— $0{,}80 < x < 0{,}90$: domaine biphasé : cubique + tétragonal;

— $0{,}95 \leqq x \leqq 2$: domaine monophasé cubique.

Ces résultats mettent clairement en évidence un effet Jahn-Teller coopératif, se traduisant par une distorsion quadratique macroscopique commençante pour $x < 0{,}90$, totale pour $x \leqq 0{,}80$. Pour $x = 0{,}80$ (composition correspondant au premier composé tétragonal), si l'on admet, selon l'hypothèse habituelle, que tous les ions Cr^{3+} sont dans les sites octaédriques B et qu'une concentration de 60 % d'ions Mn^{3+} dans ces mêmes sites est nécessaire à l'apparition de l'effet Jahn-Teller coopératif, la seule hypothèse possible de distribution est la suivante : $Co^{2+}\,(Cr^{3+}_{0,8}Mn^{3+}_{1,2})\,O_4$.

Lorsque la température décroît, le domaine biphasé s'étend du côté riche en chrome, mettant ainsi en évidence la compétition entre une stabilisation par effet Jahn-Teller et une stabilisation d'origine entropique.

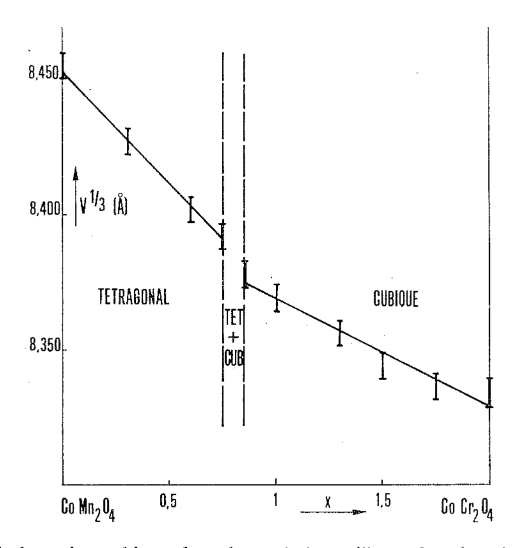


Fig. 2. — Variation de la racine cubique du volume de la maille en fonction de la composition.

La figure 2 représente la variation, à 950°C, de la racine cubique du volume de la maille en fonction de la composition. Le changement de pente correspond au changement de structure tétragonale-cubique.

2. Répartition des cations par diffraction des rayons X et des neutrons. — Les mesures d'intensités de diffraction des rayons X (longueur d'onde FeK_{α}) et des neutrons [6] ont été effectuées sur des composés significatifs par leur proximité vis-à-vis des frontières de phase et correspondant aux valeurs suivantes de x : 0,5, 0,9, 1,15, 1,25, 1,4 et 1,7. La méthode de traitement des intensités en vue de la détermination de la localisation des cations et de la déformation du réseau a été exposée précédemment [7].

Les résultats sont traduits sur un diagramme du type distribution-composition (*fig.* 3), où l'on reporte les variations du nombre d'atomes des différentes espèces dans les sites octaédriques en fonction de la composition x. Sur ces figures, les droites en trait mixte correspondent à une distribution statistique pour chacun des trois types d'atomes métalliques : la préférence octaédrique se manifeste par un point représentatif situé au-dessus de la droite statistique, la préférence tétraédrique se manifeste par un point représentatif situé au-dessous de la droite statistique.

On remarque immédiatement que les ions cobalt, qu'ils soient sous la forme Co^{2+} ou sous la forme Co^{3+}, et bien que présentant une indifférence vis-à-vis des sites, sont pratiquement absents des sites octaédriques B. Les ions manganèse imposent nettement leur tendance octaédrique en se trouvant toujours au-dessus de la distribution statistique.

35 % de chrome sont nécessaires pour affaiblir la distorsion due au manganèse. Cette distorsion tétragonale macroscopique intervient dès que 60 % des ions manganèse sont présents dans les sites B : ce sont donc uniquement des ions Mn^{3+}.

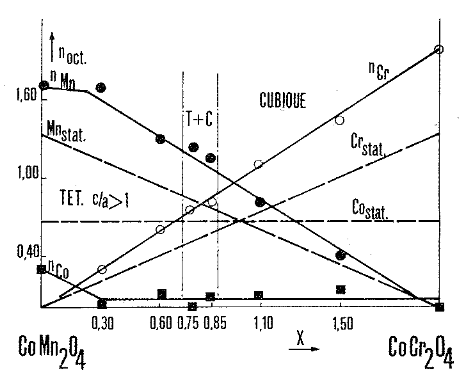


Fig. 3. — Diagramme distribution-composition pour le système $CoMn_xCr_{2-x}O_4$.

La distribution que nous proposons pour le composé $CoCrMnO_4$ ($x = 1$) : Co^{2+} $[Cr^{3+}Mn^{3+}]$ O_4 diffère radicalement de celle proposée par Kulkarni et Mande [8] : Mn^{2+} $[Co^{3+}Cr^{3+}]$ O_4. L'absence d'ions distordants Mn^{3+} dans les sites B est en contradiction complète avec l'existence d'une concentration critique d'ions Mn^{3+} nécessaire à l'apparition de la distorsion.

Ainsi les ions cobalt, qui occupent une partie des sites B dans le manganite de cobalt, en sont absents en présence de chrome et de manganèse et la substitution du chrome par le manganèse se fait presque uniquement dans ces mêmes sites. La déformation tétragonale, caractérisée par une discontinuité dans la variation du volume de la maille, intervient dès que 60 % des ions manganèse sont présents dans les sites B.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) R. Moret, N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 455.
(2) N. Baffier et M. Huber, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 1972, p. 737.
(3) N. Renault, N. Baffier et M. Huber, *J. Sol. State Chem.*, 5, 1972, p. 250.
(4) J. L. Bernard, N. Baffier et M. Huber, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 50.
(5) R. Buhl, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 805.
(6) Les spectres de diffraction neutroniques ont été obtenus au Centre d'Études nucléaires de Saclay (Service de P. Mériel).
(7) N. Baffier, *Thèse*, Paris, 1970.
(8) D. K. Kulkarni et C. Mande, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 1044.

Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés électriques des oxydes* Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3 *et* Lu_2O_3 *à haute température en fonction de la pression d'oxygène.* Note (*) de Mmes **Hélène Breuil, Nicole Dherbomez** et M. **Yves Wilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Ces oxydes sont des semi-conducteurs amphotères caractérisés par un passage de type *p* au type *n* en fonction de la pression d'oxygène. Un mécanisme de semi-conduction est proposé pour Lu_2O_3.

Les variations, en fonction de la pression d'oxygène, des propriétés électriques de Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3 et Lu_2O_3 sont très voisines de celles des sesquioxydes de terres rares précédemment étudiés [(1) à (4)].

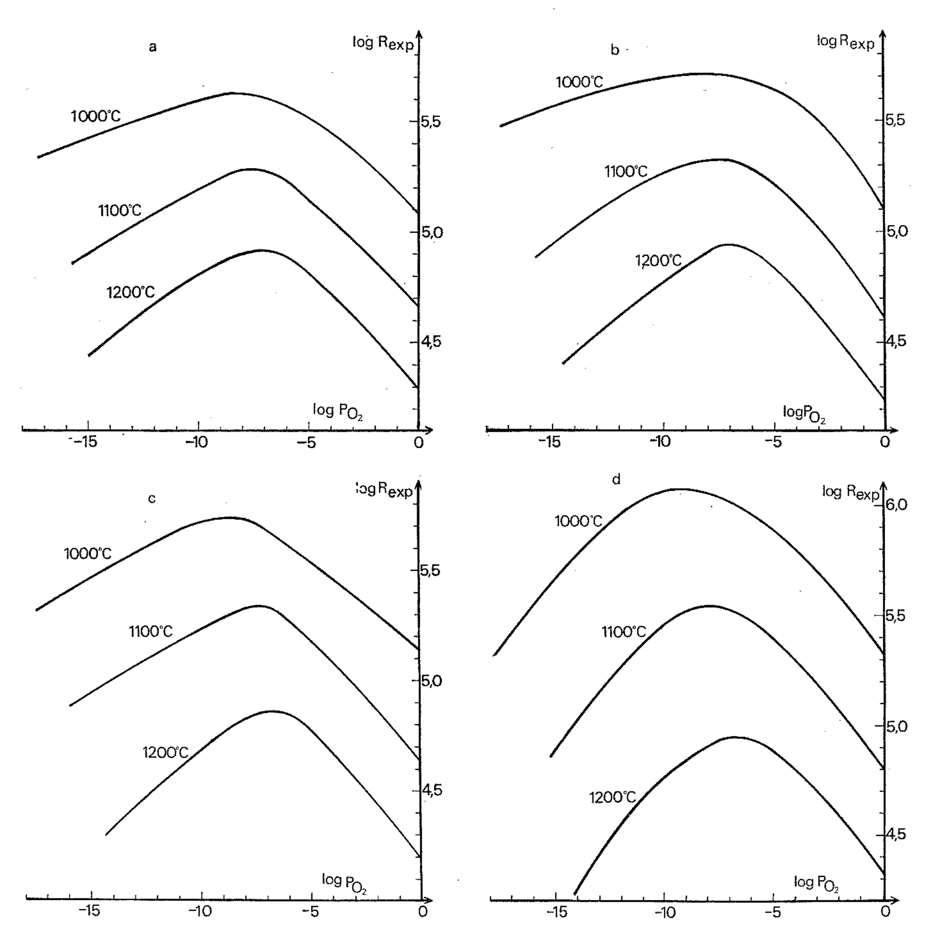
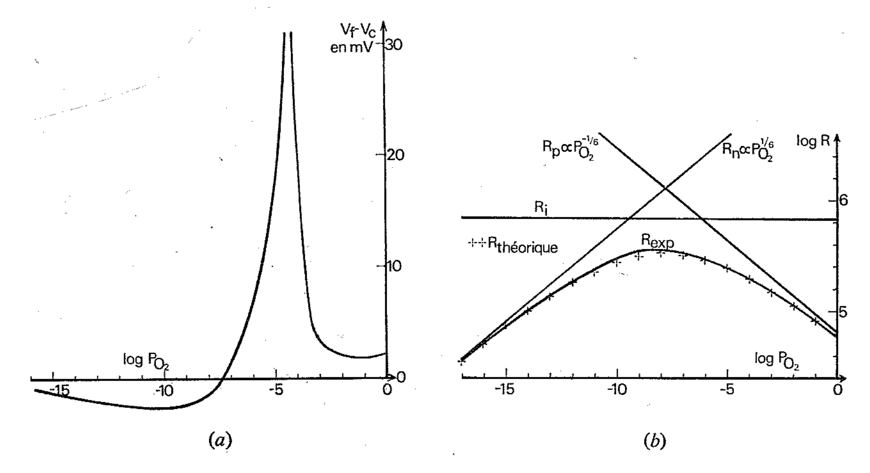


Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance électrique de Er_2O_3 (*a*), Tm_2O_3 (*b*), Yb_2O_3 (*c*) et Lu_2O_3 (*d*) en fonction de la pression d'oxygène (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2}).

Dans les domaines de température (1 000-1 200°C) et de pressions d'oxygène ($10^{-18} < P_{O_2} < 1$ atm) étudiés, ces composés, purs à 99,9 %, cristallisent dans le système cubique type C des sesquioxydes des lanthanides et ne présentent pas d'écart à la stœchiométrie discernable à la thermobalance (variation du rapport $O/M < 10^{-3}$).



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Variations à 1100°C en fonction de la pression d'oxygène :

(*a*) de l'effet Seebeck, défini par la différence de potentiel $V_f - V_c$ des soudures froides et chaudes, pour un Δt constant, de l'ordre de quelques degrés (diagramme $V_f - V_c$, $\log p_{O_2}$);

(*b*) de R_{exp}, R_p, R_n et R_i (diagramme $\log R$, $\log p_{O_2}$).

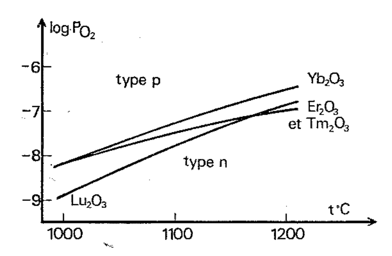


Fig. 3. — Domaine d'existence des types *p* et *n* de Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3 et Lu_2O_3 (diagramme $\log p_{O_2}$, t°C).

Les défauts de structure sont cependant révélés par les variations isothermes de la résistance électrique en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (*fig.* 1 *a*, *b*, *c*, *d*). Ces oxydes sont des semi-conducteurs amphotères : ils passent d'une conduction de type *p* à une conduction de type *n* dans l'échelle décroissante des pressions d'oxygène.

Ces résultats sont confirmés par l'étude de l'effet Seebeck; pour ces oxydes, on observe un changement de signe de la f. é. m. en fonction de la pression d'oxygène. Ce phénomène difficile à mesurer avec précision pour Er_2O_3, Tm_2O_3 et Yb_2O_3 est cependant plus net pour Lu_2O_3 qui fournit des résultats reproductibles (*fig.* 2 *a*).

Comme nous l'avions fait pour les oxydes de samarium (2) et d'holmium (4), les variations isothermes de la résistance expérimentale R_{exp} de Lu_2O_3 sont interprétées en faisant

intervenir les résistances théoriques R_p de l'oxyde p, R_n de l'oxyde n et R_i de l'oxyde ionique suivant la relation

$$\frac{1}{R_{exp}} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_n} + \frac{1}{R_i}.$$

Les variations de R_p et R_n (*fig.* 3) sont proportionnelles à $P_{O_2}^{-1/6}$ et $P_{O_2}^{1/6}$ résultats en accord avec des défauts p constitués par des ions O_i'' interstitiels et des défauts n formés par des lacunes en oxygène $V_0^{\cdot\cdot}$ deux fois ionisées (5).

Les variations isothermes des résistances des trois autres oxydes Er_2O_3, Tm_2O_3, Yb_2O_3 n'ont pu être interprétées, ce qui implique un mode de conduction plus complexe.

Les maximums de ces isothermes correspondent à la transition *p-n* et permettent de définir dans le plan log p_{O_2}-t°C (*fig.* 3) les domaines où les défauts de type p et de type n sont majoritaires.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) Y. Wilbert, H. Breuil et N. Dherbomez, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 782.
(2) H. Breuil, N. Dherbomez et Y. Wilbert, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1282.
(3) N. Dherbomez, H. Breuil et Y. Wilbert, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1519.
(4) Y. Wilbert, H. Breuil et N. Dherbomez, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1723.
(5) F. A. Kroger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, III, Academic Press, New York, 1956, p. 307.

Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du pH sur la cinétique d'hydrolyse du butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Calmon** et **Daniel Sayag**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la cinétique de l'hydrolyse du butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle en fonction du pH permet de mettre en évidence l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur le carbonyle du groupement butylcarbamoyle en milieu acide et l'attaque nucléophile de l'hydroxyle sur le même carbonyle en milieu basique.

Le butylcarbamoyl-1 benzimidazole carbamate de méthyle ou « bénomyl » est un fongicide systémique très utilisé en agronomie en raison de son large spectre d'activité. Il se décompose rapidement en solution dans de très nombreux solvants [(1), (2)]. En milieu aqueux il s'hydrolyse en benzimidazole carbamate de méthyle (BCM) qui est le principe actif du fongicide :

O
||
C—NH—C_4H_9
N C-NH—$COOCH_3$ —H_2O→ (H) N C-NH—$COOCH_3$

Le BCM s'hydrolyse à son tour en milieu alcalin, beaucoup plus lentement, en amino-2 benzimidazole [(3), (4)]. Dans le cadre d'une étude du mécanisme de transformation du bénomyl en BCM, réaction qui s'effectue au niveau de la sève qui véhicule ce composé dans la plante, nous présentons dans cette Note quelques résultats préliminaires concernant l'influence du pH sur la cinétique d'hydrolyse du bénomyl.

Résultats. — Le bénomyl étant pratiquement insoluble en milieu aqueux, nous avons étudié son hydrolyse dans des mélanges eau-méthanol à 50 % en volume. Les solutions sont préparées, selon les pH, à partir d'acide chlorhydrique, de soude ou de tampons : acide acétique-acétate de sodium, phosphate disodique-phosphate monopotassique, borax ou tri-hydroxyméthylaminométhane. La force ionique est maintenue à 1 par addition éventuelle de chlorure de potassium. Les concentrations en substrat étant de l'ordre de 5.10^{-5} mole/l, la constante de vitesse observée est du pseudo-premier ordre. Elle est déterminée en suivant la diminution d'absorption ultraviolette à 294 nm du bénomyl à l'aide d'un spectrophotomètre « Pye-Unicam SP 800 », équipé d'un compartiment de cuves thermorégulé à 25 ± 0,1°C.

A partir des résultats expérimentaux nous avons tracé la courbe de variation du logarithme de la constante de vitesse observée en fonction du pH.

Discussion. — *En milieu acide*, l'examen de la courbe fait apparaître pour des pH inférieurs à 2,5 une inhibition par les acides et pour des pH compris entre 2,5 et 7 une indépendance vis-à-vis du pH. Ces résultats peuvent s'expliquer par une attaque nucléophile

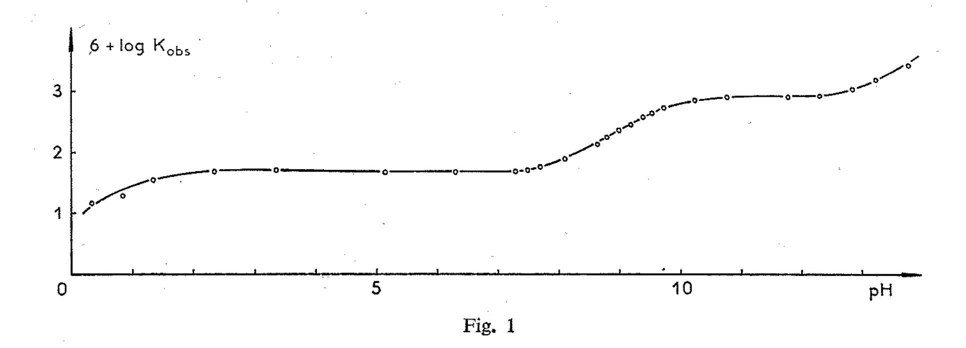


Fig. 1

d'une molécule d'eau sur le carbonyle du groupement butylcarbamoyle du substrat S avec formation d'un anion

$$\begin{array}{c} \quad\; O^{\ominus} \\ \quad\;\; | \\ -N-C- \\ \;\,|\quad\;\, | \\ \qquad OH \end{array}$$

et élimination d'un proton par une deuxième molécule d'eau :

$$S + 2H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A + H_3O^{\oplus},$$

$$A \xrightarrow{k_2} \text{produits.}$$

Ce mécanisme conduit, en écrivant l'équation d'état stationnaire, à la loi de vitesse suivante :

$$k_{obs} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} a_H + k_2}.$$

Cette équation semble en accord avec nos résultats. Lorsque l'activité du proton a_H est suffisamment grande il y a une inhibition par les acides, dans le cas contraire, la première étape est déterminante et soumise à une catalyse basique générale.

En milieu basique, la courbe présente la forme sigmoïde d'une courbe de titration, résultant de la variation du degré d'ionisation du bénomyl en fonction du pH. Lorsque le pH est inférieur au pK, la constante de vitesse est proportionnelle à la concentration en ions hydroxyles alors que pour un pH supérieur elle est indépendante du pH entre 10,5 et 12. Ceci peut s'expliquer par une attaque nucléophile de l'ion $OH^{\ominus}$ sur le carbonyle du groupement butylcarbamoyle du substrat, suivie de la coupure de l'ion obtenu. Il s'agit d'une catalyse spécifique par les ions hydroxyle. La loi de vitesse est de la forme

$$v = k_1 [S] + k_3 [S][OH^{\ominus}].$$

Ce mécanisme est analogue à celui de l'hydrolyse des amides [(5), (6)].

Au-delà du pH 12, la courbe est ascendante et la loi de vitesse devient plus complexe, elle peut comporter un terme prépondérant d'ordre deux par rapport à l'ion hydroxyle :

$$v = k_1 [\mathrm{S}] + k_3 [\mathrm{S}] [\mathrm{OH}^{\ominus}] + k_4 [\mathrm{S}] [\mathrm{OH}^{\ominus}]^2,$$

en accord avec la formation, suivie de coupure, de l'ion dipolaire

$$\begin{array}{c} \mathrm{O}^{\ominus} \\ | \\ -\mathrm{N}-\mathrm{C}- \\ |\quad\ | \\ \mathrm{O}^{\ominus} \end{array}$$

[(7), (8)].

Un mécanisme similaire a été mis en évidence par l'un d'entre nous pour l'hydrolyse alcaline de β-dicétones aliphatiques (9).

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) G. P. Clemons et H. D. Sisler, *Phytopathology*, 59, 1969, p. 705.
(2) W. W. Kilgore et E. R. White, *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 5, 1970, p. 67.
(3) H. L. Pease et J. A. Gardiner, *J. Agr. Food Chem.*, 17, 1969, p. 267.
(4) H. L. Pease et R. F. Holt, *J. of the A. O. A. C.*, 54, 1971, p. 1399.
(5) A. Bruylants et F. Kezdy, *Record. Chem. Progr.*, 21, 1960, p. 213.
(6) P. M. Mader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3191.
(7) R. G. Pearson et E. A. Mayerle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 926.
(8) S. S. Biechler et R. W. Taft Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4927.
(9) J. P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3761.

Laboratoire de Chimie,
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de chloro-1 alcynes.* Note (*) de MM. **Gérard Pangon**, **Jean-Loup Philippe** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Les chloro-1 alcynes peuvent être obtenus à partir des acétyléniques correspondants par action du N-chlorosuccinimide en excès en présence de HMPT.

Les chloro-1 alcynes peuvent constituer d'intéressants intermédiaires en synthèse (1) et ont permis l'étude cinétique de la réaction de couplage des halogéno-1 alcynes avec les alcynes-1 (2). Il n'en existe cependant pas de méthode générale de préparation (1).

En effet la synthèse au moyen des hypochlorites alcalins n'est réalisable pratiquement qu'avec certains α-alcynols (3).

$$\underset{R'}{\overset{R}{>}}\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-H \xrightarrow[NaOH]{NaOCl} \underset{R'}{\overset{R}{>}}\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C\equiv C-Cl.$$

Avec les carbures acétyléniques vrais il est nécessaire de traiter l'acétylure alcalin par le chlorure de paratoluène sulfonyle (4) :

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[\text{éther}]{Na} R-C\equiv C-Na \xrightarrow[\text{éther}]{CH_3-C_6H_4-SO_2Cl} R-C\equiv C-Cl$$

Des rendements variables sont obtenus en traitant divers acétylures métalliques (Na, MgX, Cu, Ag. etc.) par le chlore (1).

Une méthode directe implique le transfert d'un cation Cl^+ sur l'entité anionoïde que constitue l'acétylénique vrai; elle nécessite donc une source convenable de Cl^+ et un milieu où la liaison $\equiv C—H$ est suffisamment relachée.

Ces conditions sont réunies par l'emploi du N-chlorosuccinimide en présence de HMPT.

$$R-C\equiv C-H+Cl-N\begin{cases}CO-CH\\ \quad | \\ CO-CH_2\end{cases} \rightleftarrows R-C\equiv C-Cl+H-N\begin{cases}CO-CH_2\\ \quad | \\ CO-CH_2\end{cases}$$

L'étude des facteurs de la réaction, effectuée sur le phénylacétylène, a fourni les résultats suivants :

— Parmi les réactifs examinés contenant un chlore cationique (hypochlorite de tertiobutyle, chlorures d'arènes sulfonyles, N-chlorosuccinimide), le N-chlorosuccinimide s'est révélé être le seul agent chlorant satisfaisant (les autres réactifs se décomposant dans les conditions réactionnelles ou donnant peu d'échange).

La réversibilité de la réaction a été établie par l'examen en CPV d'un mélange de succinimide et de chloro-1 phénylacétylène dans le HMPT.

En raison de la réversibilité de la réaction, le N-chlorosuccinimide doit être utilisé en excès; les meilleurs rendements sont obtenus pour le rapport molaire N-chlorosuccinimide/acétylénique = 4.

La réaction n'a pas pu être étendue aux bromo-1 alcynes par l'emploi de N-bromosuccinimide, peut être à cause d'une position défavorable de l'équilibre.

— L'emploi de solvants aprotiques dipolaires basiques (HMPT, DMF, NMP) permet d'éviter la formation d'un dérivé métallique.

Le HMPT est celui qui conduit aux meilleurs rendements. Il peut être utilisé en mélange avec le benzène ou le THF conduisant à des résultats comparables, la réaction étant alors moins rapide.

TABLEAU

Chloro-1 alcyne	Rdt %	Constantes physiques
$C_6H_5-C\equiv C-Cl$	85	$É_{14}$ 74°
$Cl-C_6H_4-C\equiv C-Cl$	90	F_{inst} 63°
$Br-C_6H_4-C\equiv C-Cl$	87	F_{inst} 77°
$NO_2-C_6H_4-C\equiv C-Cl$	83	F_{inst} 196°
$CH_3O-C_6H_4-C\equiv C-Cl$	10 (*)	–
$CH_3-C_6H_4-C\equiv C-Cl$	7 (*)	–
n. $C_4H_9-C\equiv C-Cl$	15 (*)	–
n. $C_5H_{11}-C\equiv C-Cl$	15	–
$(CH_3)_3Si-C\equiv C-Cl$	55	$É_{180}$ 62°
$(CH_3)_2C(OH)C\equiv C-Cl$	0	–

600 cm³ de HMPT, 4 moles de N-chlorosuccinimide par mole d'alcyne; T = 55-60°C; hydrolyse et en extration au pentane.

(*) En mélange avec d'autres produits non identifiés; rendements estimés par CPV.

L'introduction de triéthylamine, dans le but de renforcer le caractère anionoïdique de l'alcyne-1 ne semble pas affecter le cours de la réaction.

— La nature de l'alcyne-1 utilisé est prépondérante.

Les rendements sont élevés avec les alcynes-1 relativement acides (arylacétylènes para substitués par un groupement attracteur); dans le cas contraire (carbures acétyléniques, arylacétylènes substitués par des groupements donneurs) les chloro-1 alcynes sont obtenus avec de faibles rendements en mélange avec des produits non identifiés.

Les alcools α-acétyléniques ne sont pas transformés.

— La température optimale se situe vers 55-60°C, l'addition du N-chlorosuccinimide devant être lente en raison du caractère exothermique de sa dissolution dans le HMPT.

Les premiers résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

La méthode proposée se présente donc comme complémentaire de celle de Strauss et Kollek ([3]), offrant le même avantage de passer directement, en une seule étape, de l'alcyne-1 au chloro-1 alcyne correspondant. Elle reste actuellement limitée aux acétyléniques relativement acides.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

([1]) H. G. VIEHE, *Chemistry of acetylene*, Marcel Dekker, New-York, 1969.
([2]) J. L. PHILIPPE, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Let.*, 1970, p. 1795.
([3]) F. STRAUSS, L. KOLLEK et W. HEYN, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 1868.
([4]) R. TRUCHET, *Ann. Chim.*, 16, 1931, p. 309.

Laboratoire de Recherches de Chimie organique
de l'E. N. S. C. P.,
E. R. A. 390,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des diènes fonctionnels. Addition du diphénylcétène.* Note (*) de M. **Jean-Paul Gouesnard**, présentée par M. Henri Normant.

En étudiant la réaction d'addition du diphénylcétène sur les diènes conjugués fonctionnels, nous avons mis en évidence la formation d'alkylidène dihydropyrannes à côté des cyclobutanones attendues. Les résultats obtenus peuvent s'interpréter en considérant deux mécanismes différents suivant la substitution du diène. Les molécules peu délocalisées réagiraient selon un processus concerté mais on pourrait invoquer l'existence d'un intermédiaire ionique lorsque le diène est substitué par un groupe éthoxylé. De plus, les effets stériques semblent avoir une influence importante sur le déroulement de la réaction.

Dans le cadre d'une étude sur la réactivité des diènes fonctionnels [(1), (2), (3)], nous avons envisagé l'addition du diphénylcétène sur les diènes conjugués. Cette réaction a été assez peu étudiée et les résultats obtenus dépendent beaucoup de la substitution du diène. Avec l'isoprène, $R = CH_3$, il y a formation de deux cyclobutanones soit sur la liaison 1.2 (60-70 %) soit en 3.4 (30-40 %) [(4), (5), (6)]. Dans le cas du chloro-2 butadiène, l'addition a lieu préférentiellement en 3.4 (80 %) (5).

$$>C=C=O \; + \; CH_2=CH-C(R)=CH_2 \rightarrow CH_2=CH-C(R)-CH_2 \text{ (cyclobutanone avec } >C-C=O\text{)} + CH_2-CH-C(R)=CH_2 \text{ (cyclobutanone avec } O=C-C<\text{)}$$

Par contre, la réaction du méthoxy-2 butadiène-1.3 conduit à un alkylidène dihydropyranne conjugué **B** (4). La formation exclusive de cyclobutanones avec les deux premiers diènes est un indice de l'existence d'une réaction concertée ($\pi_{2s} + \pi_{2a}$) en une seule étape (5) comme le laissent prévoir les règles de Woodward-Hoffmann (7), tandis que la réaction de l'alkoxy-2 butadiène se ferait par un mécanisme en deux temps avec formation d'un zwitterion intermédiaire stabilisé par la présence de l'oxygène. Le diphénylcétène étant un réactif électrophile, la première étape réunira le centre nucléophile du diène (carbone 1 chargé négativement) et le centre électrophile du cétène (carbone positif du C = O). La cyclisation aura lieu ensuite entre le méthylène positif et l'oxygène car l'encombrement stérique des groupes phényles empêche la cyclisation sur l'autre centre négatif.

cétène + diène $\xrightarrow{k_2}$ [zwitterion : H_2C, ⊕, H, H_2, OEt ; $-C \ominus O$] $\rightleftharpoons$ [zwitterion : H_2C, ⊕, H, H_2, OEt ; $O \ominus C<$] $\rightarrow$ **A** (dihydropyranne, positions 2, 3, 5, 6 ; OEt) $\xrightarrow{k_1}$ **B** (OEt)

La RMN nous a permis de mettre en évidence le dihydropyranne non conjugué **A** et de mesurer sa vitesse de formation. Les paramètres RMN de **A** sont les suivants (100 MHz, TMS en référence interne, CCl_4 0,1 M) : $\delta_3 = 2{,}93.10^{-6}$; $\delta_5 = 4{,}58.10^{-6}$; $\delta_6 = 4{,}42.10^{-6}$; $J_{5-6} = 3{,}4$ Hz; $J_{3-6} = 1{,}5$ Hz.

L'addition du diphénylcétène sur l'éthoxy-2 butadiène obéit à une cinétique d'ordre 2 dans laquelle l'étape déterminante est la formation du zwitterion. On peut en déduire que la vitesse sera proportionnelle au caractère nucléophile du diène et à la charge π, si la réaction est ionique. Les constantes de vitesse k_2 mesurées pour des solutions dans CCl_4 avec des concentrations de 1,1 mole.l^{-1} sont égales à $15{,}5.10^{-5}$ et $14{,}7.10^{-5}$ l.mole^{-1}.s^{-1} ($\pm$ 5 %) pour

$$CH_2{=}CH-C(OEt){=}CH_2 \quad \text{et} \quad CH_2{=}C(CH_3)-C(OEt){=}CH_2.$$

Ces deux diènes présentent respectivement des charges Q_π de 1,125 et 1,121 électron sur l'atome de carbone 1. Si le solvant est basique (DMSO), la vitesse augmente très sensiblement car on trouve $k_2 = 750.10^{-5}$ l.mole^{-1}.s^{-1} pour l'éthoxy-2 butadiène. Les effets de solvant semblent vérifier les mécanismes proposés [(8), (9)]. A 40°, l'isoprène présente une vitesse de réaction de $2{,}5.10^{-6}$ l.mole^{-1}.s^{-1} dans CCl_4 et de $4{,}9.10^{-6}$ dans le benzonitrile (6), alors que la variation de la vitesse de l'éthoxy-2 butadiène est de 50 entre le CCl_4 et le DMSO (les polarités du benzonitrile et du DMSO étant comparables) [(10), (11)]. Cependant les paramètres d'activation calculés selon Eyring ($\Delta H^{\neq} = 10{,}2 \pm 0{,}7$ kcal.mole^{-1} et $\Delta S^{\neq} = -42 \pm 2$ u.e.) n'apportent aucune information décisive (10) sur la structure de l'état de transition lors de la réaction du diphénylcétène et de l'éthoxy-2 butadiène.

Le composé **A** disparait peu à peu pour donner le dihydropyranne conjugué **B**. Cette transformation **A** → **B** est une transposition sigmaroptique de type 1-3 interdite thermiquement : en l'absence de rayonnement une telle transposition ne pourra avoir lieu que s'il existe dans le milieu un réactif ou un solvant basique susceptible d'arracher un proton au produit **A**. On constate alors que le passage du CCl_4 au DMSO comme solvant augmente la vitesse k_1 de cette transformation monomoléculaire d'un facteur 40.

Si l'on envisage des diènes conjugués substitués sur le carbone 1, les considérations précédentes restent valables et le mécanisme est en relation étroite avec la substitution; pour des groupes introduisant une faible délocalisation (12) (CH_3, C≡N), on observe la formation exclusive de cyclobutanones sur la double liaison la moins substituée [(4), (6)]. L'introduction d'un groupe OEt conduit au contraire à la formation de dihydropyrannes.

$(C_6H_5)_2-C{=}C{=}O$
$CH_2{=}C(R'')-C(R'){=}CXR$ → I + II
4 3 2 1

1 :	X = CH_3, C≡N		*cis* et *trans* → I
2 :	X = O—Ac		→ I
3 :	X = OEt		*trans* → I + II
4 :	X = OEt,	R = CH_3	→ I
5 :	X = SEt,	R″ = CH_3	*cis* → I, *trans* → II
6 :	X = OEt,	R′ ou R″ = CH_3	→ II

Comme dans le cas des diènes substitués en position 2, deux mécanismes peuvent être envisagés : une addition concertée avec les diènes peu délocalisés **1** et **2** conduisant aux

cyclobutanones et une réaction ionique pour la formation des dihydropyrannes. L'obtention simultanée des composés I et II avec l'éthoxy-1 butadiène-1.3 **3** pourrait faire intervenir soit une compétition entre les deux mécanismes soit un intermédiaire ionique commun se cyclisant de façon différente ([13]) : cette deuxième possibilité semble étayée par le fait que la substitution R′ ou R″ des diènes **6**, en introduisant des interactions stériques avec les phényles, favorise la formation exclusive de II. On peut également noter la différence de comportement des isomères *cis* et *trans*. Lors de la cycloaddition concertée de **1** ($X = CH_3$), l'isomère *cis* réagit moins vite que le *trans* ([6]), $k\ trans/k\ cis = 2$ et le remplacement du CH_3 par OEt ou SEt montre que ce rapport atteint 4. Il semble alors que des effets stériques, lors de l'approche orthogonale des deux réactifs, soient responsables de cette différence de réactivité. On constate, d'autre part, que les isomères *cis* ne donnent pas de produit d'addition 1.4 : dans ce cas, la cyclisation du zwitterion intermédiaire entre l'oxygène du cétène et le carbone 1 du diène est rendue impossible par la présence du substituant (diènes **4** et **5**) et seule la formation des cyclobutanones I est détectée.

D'autre part, il est intéressant de préciser le rôle des charges π des diènes conjugués dans cette réaction ionique ainsi que l'influence des orbitales frontières puisque les interactions entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (PHOMO) du diène et la basse vacante du cétène sont responsables de la stabilisation de l'état de transition ([14]). C'est ainsi que les diènes **3** et **4** qui présentent le même encombrement stérique sur la double liaison non substituée et des charges π voisines possèdent des vitesses de réaction en accord avec l'énergie de la PHOMO : **3**, $\log k = -3{,}025$, $E_{HO} = -0{,}431\ \beta$; **4**, $\log k = -2{,}585$, $E_{HO} = -0{,}411$. Les éthoxy-diènes **6** montrent un encombrement stérique voisin et des énergies pour la PHOMO comparables : la vitesse de réaction offre alors un parallélisme satisfaisant avec les charges π portées par le carbone 4.

	log *k*	Q_π
6*a* : $R = CH_3$	—3,40	1,031
6*b* : $R' = R'' = CH_3$	—3,18	1,067
6*c* : $R'' = CH_3$	—3,036	1,077
6*d* : $R'' = i\,C_3H_7$	—2,98	1,080

De ce qui précède, il ressort que la substitution du diène conjugué joue un rôle considérable sur les mécanismes de réaction. Lorsque la molécule est peu délocalisée, pour les substituants CH_3, Cl, C≡N, O—Ac, la réaction du diphénylcétène est contrôlée par un mécanisme $\pi_{2s}+\pi_{2a}$ et a lieu de façon concertée. Si la délocalisation augmente (groupe OR), l'addition se ferait en deux temps avec un intermédiaire ionique. Cet effet donneur du substituant se retrouve dans le zwitterion qu'il contribue à stabiliser. Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur les dérivés éthyléniques; les carbures et les éthers vinyliques réagissent en une seule étape ([10]) tandis que les ènamines [([8]), ([15])], les ynamines ([13]) ou les acétals de cétène ([10]) font intervenir un zwitterion stabilisé par la substitution.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

([1]) J. P. Gouesnard, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1407.
([2]) J. P. Gouesnard, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1121.
([3]) J. P. Gouesnard, G. J. Martin et M. Blain, *Tetrahedron* (sous presse).

(4) J. C. Martin, P. G. Gott, V. W. Goodlett et R. H. Hasek, *J. Org. Chem.*, 1965, p. 4175.
(5) W. T. Brady et H. R. O'Neal, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 2704.
(6) R. Huisgen et P. Otto, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4491; *Chem. Ber.*, 1969, p. 3475.
(7) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, p. 781.
(8) R. Huisgen et P. Otto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, p. 5922.
(9) W. T. Brady et H. R. O'Neal, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 612.
(10) R. Huisgen, L. A. Feiler et P. Otto, *Chem. Ber.*, 1969, p. 3444.
(11) C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 1965, p. 29.
(12) O. Kajimoto et T. Fueno, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3329.
(13) M. Delaunois et L. Ghosez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, p. 72.
(14) R. Sustmann, A. Ansmann et F. Varenholt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, p. 8099.
(15) P. Otto, L. A. Feiler et R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, p. 737.

Chimie organique physique,
E. R. A.,
C. N. R. S. n° 315,
38, *boulevard Michelet,*
B. P. n° 1044,
44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens mixtes sur la coumarine.* Note (*) de MM. **Mounir Abouassali, Jean Royer** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des composés organomagnésiens mixtes sur la coumarine conduit, selon la nature des réactifs de Grignard, soit à des alcools phénoliques, soit à des dihydrobenzopyrones, soit à des mélanges de cétophénols et de dihydrobenzopyrones, soit à des mélanges de cétophénols et d'alcools phénoliques.

Houben [1] a montré que la coumarine **1** réagit avec les organomagnésiens mixtes aliphatiques pour conduire à des dialkyl-2.2 2 H-chromènes **2**; avec les halogénures magnésiens aromatiques ce sont les alcools phénoliques **3** qui sont isolés, ces résultats ont été confirmés par Shriner [2] et Smith [3]. Plus récemment, Barnes [4] et Cottam [5] ont préparé un mélange de diphényl-1.3 (hydroxy-2 phényl)-3 propanone-1 **4** *e* et de diphényl-1.1 (hydroxy-2 phényl)-3 propène-2 ol-1 **3** *e* par action du bromure de phénylmagnésium sur la coumarine.

Dans le cadre de nos études concernant la réactivité des lactones [6] nous avons repris l'étude de l'action des réactifs de Grignard sur la coumarine pour étudier la compétition entre les différents types d'addition, diaddition en 2 : **3**, diaddition en 2 et en 4 : **4**, monoaddition en 4 : **5**.

(*a*) R = CH_3; (*b*) R = n-C_3H_7; (*c*) R = $CH_2=CH—CH_2$; (*d*) R = $C_6H_5—CH_2$; (*e*) R = C_6H_5; (*f*) R = i-C_3H_7; (*g*) R = t-C_4H_9.

CH_3MgI, n-C_3H_7MgCl, $CH_2=CH-CH_2MgCl$, on obtient uniquement les alcools phénoliques **3** *a* (Rdt 55 %), **3** *b* (Rdt 62 %) et **3** *c* (Rdt 52 %).

$C_6H_5-CH_2MgCl$, il se forme la benzyl-4 dihydro-3.4 benzopyrone-2 **5** *d* (Rdt 66 %).

C_6H_5MgBr, on isole un mélange (Rdt 60 %) de diphényl-1.3 (hydroxy-2 phényl)-3 propanone-1 **4** *e* (57 %) en équilibre avec sa forme hémiacétalique et de diphényl-1.1 (hydroxy-2 phényl-)3 propène-2 ol-1 **3** *e* (43 %).

i-C_3H_7MgCl, t-BuMgCl, il se forme un mélange de cétophénol et de dihydrobenzopyrone : **4** *f* (75 %) **5** *f* (25 %), et **4** *g* (20 %), **5** *g* (80 %); les rendements molaires étant de 65 % (i-C_3H_7MgCl) et de 50 % (t-BuMgCl).

Les produits obtenus sont caractérisés par spectrométrie; les alcools phénoliques **3** présentent notamment en infrarouge les bandes de vibration ν (OH) et ν (C=C). Dans le tétrachlorure de carbone à forte dilution (5.10^{-4} mole.l^{-1}), on observe les vibrations

de valence ν (OH) des groupes hydroxyle liés, ce qui implique une configuration *cis* au niveau de la double liaison des alcools obtenus. Les cétophénols **4** sont caractérisés par les vibrations ν (C=O) et ν (OH) et les spectres infrarouges des lactones **5** présentent vers 1 770 cm^{-1} les vibrations caractéristiques d'une structure du type $-CO-O-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-$

A la suite de ces résultats, le schéma réactionnel 1 peut être proposé, sans préjuger du mécanisme de la réaction qui est en cours d'étude.

Pour la formation des cétophénols **4** on peut envisager deux voies : diaddition 1.2-1.4 (A) ou diaddition 1.4-1.2 (B).

Dans le premier cas (A), pour expliquer la formation du mélange des produits **4** et **5**, il faut envisager deux réactions parallèles avec la coumarine. La première réaction : addition 1.2 suivie d'une addition 1.4 sur l'intermédiaire **6** donnerait le composé **4** et la seconde réaction : addition 1,4 sur la coumarine conduirait au produit **5**. Ce schéma réactionnel est en accord avec le fait que l'on obtient toujours la même proportion du mélange **4**+**5** si l'on opère avec un défaut de magnésien, car on devrait, en admettant la deuxième voie (B), favoriser par un défaut de réactif de Grignard la formation de la lactone **5**.

Dans le second cas (B) pour expliquer la formation du mélange **4**+**5**, il faut envisager deux réactions consécutives : addition 1.4 sur la coumarine puis addition 1.2 sur l'intermédiaire **7**. Dans ce dernier cas, si l'addition 1.4 est lente et l'addition 1.2 est rapide on devrait obtenir exclusivement le composé **4**. Si au contraire, l'addition 1.4 est rapide et l'addition 1.2 lente le pourcentage de produit **4** devrait augmenter avec le temps, en fait, nous avons vérifié que le rapport des produits **4** et **5** ne varie pas avec le temps de réaction.

En conclusion, nous retiendrons pour expliquer la formation du mélange des produits **4** et **5** deux réactions parallèles : une addition 1.2 sur la coumarine suivie d'une addition 1.4 (cétophénol **4**) et pour la dihydrobenzopyrone **5** une seule addition 1.4 sur la coumarine.

Nous poursuivons ce travail en étudiant l'influence de la nature de l'halogène sur les différentes orientations de la réaction.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. Houben, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 489.

(2) R. L. Shriner et A. G. Sharp, *J. Org. Chem.*, 4, 1939, p. 575.

(3) L. I. Smith et P. M. Ruoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 145.

(4) C. S. Barnes et M. I. Strong, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 839.

(5) J. Cottam, R. Livingstone, M. Walshaw, K. D. Bartle et D. W. Jones, *J. Chem. Soc.*, 4, 1965, p. 5261.

(6) M. Trolliet, R. Longeray, J. Royer et J. Dreux, *Tetrahedron* (à paraître).

Université Claude Bernard,
Département de Chimie organique,
Laboratoire
de Synthèse organique,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de carbanions à charge délocalisée sur les oxydes de phosphine monoacétyléniques.* Note (*) de M. **Michel Dupré**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition d'un carbanion sodique, formé en α de groupements électroattracteurs, sur un oxyde de phosphine monoacétylénique conduit, après hydrolyse acide, à des composés éthyléniques fonctionnels.

L'addition de substrats nucléophiles de type **1**, sur les oxydes de phosphine monoacétyléniques **2**, a fait l'objet de quelques études [(1), à (4)]. Cette réaction est schématisée par

$$\underset{\mathbf{2}}{R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-C{\equiv}C-H} + \underset{\mathbf{1}}{YH} \longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH{=}CHY}$$

$$YH = HNRR',\ ROH,\ RSH$$

Les additions des amines primaires ou secondaires sur la triple liaison de ces systèmes, sont aisées et conduisent, avec de bons rendements, aux énamines **3** (Y = NRR′ ou NHR), dont la double liaison présente une configuration *trans* (4).

Les additions de thiols ou alcools, sous forme de leurs sels sodiques, sur **2** sont plus difficiles et donnent toujours des mélanges (2). En particulier, l'action de EtONa, dans l'alcool éthylique au reflux, provoque la formation des composés suivants :

$$\mathbf{2} + \xrightarrow[\text{Et OH}]{\text{Et ONa}} \begin{cases} \xrightarrow{\text{I}} R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH{=}CHOEt \quad cis+trans \\ \xrightarrow{\text{II}} R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-CH_2-CH(OEt)_2 \end{cases} 30\%$$

$$\xrightarrow{\text{III}} R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OEt + H-C{\equiv}C-H \quad 45\%$$

Parallèlement à l'addition d'une ou de deux molécules de EtOH sur la triple liaison (voies I et II), on observe une attaque nucléophile au niveau de l'atome de phosphore (voie III), conduisant à la formation d'un oxyde de phosphine et d'acétylène.

Prévost et coll. (5) ont montré que l'addition du phényl-lithium sur l'oxyde de phosphine acétylénique **4**, donne uniquement du phénylacétylène et de l'oxyde de triphénylphosphine : l'attaque au niveau du phosphore est donc prépondérante.

$$\underset{\mathbf{4}}{\Phi_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-C{\equiv}C-\Phi} + \Phi Li \xrightarrow[(H_2O)]{} \Phi_3P{=}O + \Phi-C{\equiv}C-H$$

De ces diverses données de la littérature, il ressort que la compétition entre l'addition sur la triple liaison et l'attaque au niveau de l'atome de phosphore doit dépendre de la basicité du nucléophile. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés aux carbanions de type **5**, moins basiques et moins durs que le phényl-lithium ou les alcoolates.

Nous examinons ici leur comportement vis-à-vis de l'oxyde de phosphine monoacétylénique **4**.

L'addition à température ambiante, dans le THF, d'un carbanion à charge délocalisée **5**, sur le composé **4**, conduit exclusivement, après hydrolyse acide du milieu réactionnel, aux éthyléniques **6**, avec de bons rendements.

Nous avons vérifié que le mélange réactionnel ne contenait pas de phénylacétylène, résultant d'une attaque nucléophile de **5** sur l'atome de phosphore de **4**.

$\Phi_2P(O)-C\equiv C-\Phi$ (**4**) + $\overset{\ominus}{C}H(COR_1)(R_2)$, $Na^{\oplus}$ (**5**) $\xrightarrow[(H^+)]{(H_2O)}$ $\Phi_2P(O)-C_{\alpha}H=C_{\beta}(\Phi)-C_{\gamma}H(COR_1)(R_2)$ (**6**)

6 *a* : (R_1 = OEt ; R_2 = COOEt), $C_{27}H_{27}O_5P$; F 150°C/EtOH ; Rdt 85 %.
6 *b* : (R_1 = Φ ; R_2 = H), $C_{28}H_{23}O_2P$; F 152° C/EtOH ; Rdt 75 %.

L'analyse élémentaire des deux produits cristallisés obtenus, correspond bien aux formules brutes de la structure **6**. La spectroscopie RMN — effectuée sur un spectrographe « Varian T 60 », référence interne TMS, déplacements chimiques en δ — a permis de déceler :

— un seul isomère pour **6** *a*;

— un mélange des deux isomères, dans les proportions 1/1, pour **6** *b*.

Les deux isomères de **6** *b* n'ont pu être séparés. De même, la configuration de **6** *a* reste à déterminer.

6 *a* ($CDCl_3$) : doublet à 6,40 ($^2J_{PH}$ = 22 Hz), 1 H : H_α; doublet à 6,45 ($^4J_{PH}$ = 2 Hz), 1 H : H_γ; ce signal disparaît par deutériation (hydrolyse du mélange réactionnel par D_3^+O); quadruplet à 4,00 (^3J = 7 Hz), 4 H : CH_2 ester; triplet à 1,00 (^3J = 7 Hz), 6 H : CH_3 ester; massif entre 7,20 et 7,90, 15 H : protons aromatiques.

6 *b* (pyridine D_5) : doublet à 6,40 ($^2J_{PH}$ = 12 Hz), 1 H : H_α; ce signal disparaît par deutériation (hydrolyse du mélange réactionnel par D_3^+O); doublet à 6,20 ($^4J_{PH}$ = 4 Hz), 2 H : $H_\gamma CH_2$ (1er isomère); doublet à 5,70 ($^4J_{PH}$ = 4 Hz), 2 H : $H_\gamma CH_2$ (2e isomère); massif entre 7,20-7,70 et 8,00-8,30 : 2×20 H : protons aromatiques.

La formation des composés éthyléniques **6**, pourrait être interprétée comme une addition de type 1,4 du nucléophile **5** sur l'oxyde de phosphine acétylénique **4**, pour former un ion intermédiaire **7**, lequel conduirait à **6**, après hydrolyse acide.

$\Phi_2P(O)-C\equiv C-\Phi$ (**4**) + $\overset{\ominus}{C}H(COR_1)(R_2)$ (**5**) $\longrightarrow$ $\left[\Phi_2P(O)-\overset{\ominus}{C}_{\alpha}=C_{\beta}(\Phi)-C_{\gamma}H(COR_1)(R_2)\right]$ (**7**) $\xrightarrow[H_2O]{H^+}$ **6**

Une étude de l'acidité du proton H_γ du composé **6** *a*, nous a permis de mettre en évidence une migration de la double liaison éthylénique, par chauffage de **6** *a* à reflux dans

l'alcool éthylique, en présence de pyridine : on obtient l'isomère **8**, dont la structure a été déterminée par RMN.

$$6a \xrightarrow[\text{pyridine}]{\Delta,\ EtOH} (\Phi)_2P(O)-CH_2-C(\Phi)=C(COOEt)_2$$

8

(F 112°C/EtOH)

8 ($CDCl_3$) : doublet à 4,30 ($^2J_{PH} = 16$ Hz), 2 H : CH_2 en α du P; quadruplet à 4,05 ($^3J = 7$ Hz), 2 H : CH_2 ester; quadruplet à 3,90 ($^3J = 7$ Hz), 2 H : CH_3 ester; triplet à 1,20 ($^3J = 7$ Hz), 3 H : CH_3 ester; triplet à 0,90 ($^3J = 7$ Hz), 3 H : CH_3 ester; massif entre 7,10 et 7,95, 15 H : protons aromatiques.

Au cours de cette étude préliminaire, nous avons montré le bien fondé de notre hypothèse en décrivant l'addition de nucléophiles moins basiques et moins durs que Φ Li et EtONa, sur les oxydes de phosphine monoacétyléniques. Nous continuons ce travail par l'addition d'autres carbanions à charge délocalisée et nous nous attachons à préciser la configuration de la double liaison des composés obtenus.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) C. CHARRIER, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1002.

(2) W. HAGENS, H. J. T. BOS, W. VOSKUILT et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 71.

(3) N. A. PORTNOY, C. J. MORROW, M. S. CHATTA, J. C. WILLIAMS et A. M. AGUIAR, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1397.

(4) M. MAUMY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1600.

(5) W. SMADJA, M. SIMALTY-SIEMATYCKI et C. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 971.

C. N. R. S.,
Groupe de Recherche n° 12,
2, *rue Henri-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Phényl- et alcoyl-dihydrodigermanes : nouvelle voie d'accès aux digermacycloalcanes et digermaoxacycloalcanes.* Note (*) de MM. **Pierre Rivière, Jacques Satgé** et **Daniel Soula**, présentée par M. Henri Normant.

Des réactions de cycloaddition d'organodihydrodigermanes sur le pentadiène-1.4 et la méthylvinylcétone ont été observées. Elles conduisent à des digermacycloheptanes et digermaoxacyclohexanes. Les digermaoxacycloheptanes sont accessibles à partir des alcoyldihydrodigermanes et du butène-1 ol-4 après addition suivie de déshydrocondensation intramoléculaire sur nickel de Raney.

L'action des dialcoylmercures R_2Hg sur les organodihydrodigermanes a permis d'isoler des dérivés digermaniés polymercurés dont la photolyse conduit aux α-biradicaux germaniés $>\dot{G}e-\dot{G}e<$ caractérisés par cycloaddition sur le diacétyle et formation de digermadioxolinne.

Les digermacyclopentanes et cyclohexanes sont accessibles par voie mercurique à partir des dihydrures $R_2(H)Ge(CH_2)_nGe(H)R_2$ ($n = 3$ et 4) [(1), (2)]. Par contre, aucun digermaoxacycloalcane n'a été cité dans la littérature. Nous décrirons ici quelques méthodes d'accès aux digermacycloheptanes, aux digermaoxacycloalcanes et aux digermadioxacycloalcènes.

Le tétraphényl-1.1.2.2 digermane (3) réagit en présence d'AIBN au sein du benzène avec le pentadiène-1.4 pour conduire au dérivé de cycloaddition avec un excellent rendement (71 %).

$$Ph_2(H)Ge-Ge(H)Ph_2 + CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[C_6H_6]{AIBN,\ 80^\circ C} \text{cyclo-}[Ph_2Ge-GePh_2-(CH_2)_5-] \quad (A)$$

Le tétraéthyl-1.1.2.2 digermane (4) confronté avec la méthylvinylcétone en présence de H_2PtCl_6 et de « galvinoxyl » (5) conduit successivement au dérivé de monoaddition et, en présence d'un excès de cétone, au dérivé de diaddition.

$$Et_2Ge(H)-Ge(H)Et_2 + CH_2=CHCOCH_3 \rightarrow Et_2Ge(H)-GeEt_2(CH_2CH_2COCH_3) \quad (B)$$

$$\xrightarrow{CH_2=CHCOCH_3} (-Ge(Et)_2CH_2CH_2COCH_3)_2 \quad (C)$$

La cyclisation du dérivé de monoaddition par addition intramoléculaire Ge–H/C=O est observée en présence de $ZnCl_2$ et de « galvinoxyl ». Ce dernier bloque la réaction de redistribution radicalaire du dérivé de monoaddition :

$$(B) \xrightarrow[ZnCl_2]{90^\circ C\ (20\ h)} \text{cyclo-}[Et_2Ge-GeEt_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-O-] \quad (D)$$

Le même type de cyclisation intramoléculaire du dérivé de monoaddition du tétraphényl-1.1.2.2 digermane $Ph_2(H)Ge-Ge(H)Ph_2$ sur la méthylvinylcétone et l'allylacétone n'a pu être observé.

Le tétraéthyl-1.1.2.2 digermane confronté au butène-1 ol-4 en présence d'acide chloroplatinique et de « galvinoxyl » conduit exclusivement au dérivé de monoaddition

$$\underset{\substack{| \quad\ | \\ H \quad H}}{Et_2Ge-GeEt_2} + CH_2=CH-CH_2CH_2OH \rightarrow \underset{(E)}{Et_2(H)Ge-GeEt_2(CH_2)_3CH_2OH}$$

Sur nickel de Raney, ce dérivé se cyclise par réaction de déshydrocondensation intramoléculaire

$$(E) \xrightarrow[CH_2Cl_2\ (6\ h)]{\text{Nickel de Raney}} \underset{(F)}{\underset{O-(CH_2)_4}{Et_2Ge-GeEt_2}} + H_2.$$

Les travaux de Neumann [(7), (8)] ont montré que la photolyse des dérivés à liaison métal IV *b*-mercure est une source de radicaux organométalliques.

$$R_3M-Hg-MR_3 \xrightarrow{\text{Ultraviolet}} 2R_3M^{\bullet}+Hg.$$

Nous avons obtenu les dérivés polymercurés des dihydrodigermanes par addition du dibutylmercure suivant une méthode décrite par Vyazankin [(9), (10)],

$$x\,Ph_2(H)Ge-Ge(H)Ph_2 + x\,n\,Bu_2Hg \xrightarrow{C_6H_6} [-Ge(Ph)_2Ge(Ph)_2-Hg-]_x + 2\,x\,n\,BuH,$$

$$x\,PhMe_2Ge-Ge(H)_2Ph + x\,n\,Bu_2Hg \rightarrow [-(PhMe_2Ge)Ge(Ph)Hg-]_x + 2\,x\,n\,BuH.$$

La photolyse de cette dernière espèce conduit à des gem-biradicaux germaniés, nouvelles espèces divalentes du germanium à liaison Ge–Ge (germyl-germylènes) (11) caractérisés par condensation sur le diméthylbutadiène (12).

$$[-(PhMe_2Ge)Ge(Ph)Hg-]_x \xrightarrow{\text{Ultraviolet}} x\,Hg + x\,PhMe_2Ge-\ddot{G}ePh \quad (\text{Rdt. } 63\ \%)$$

Le dérivé mercurique du tétraphényl-1.1.2.2 digermane, caractérisé par action du lithium suivie de méthylation par l'iodure de méthyle

$$[-Ge(Ph)_2-Ge(Ph)_2-Hg-]_x + x\,Li$$

$$\xrightarrow{\text{HMPT}} x\,Ph_2LiGe-GeLiPh_2 \xrightarrow{\text{MeI}} x\,\underset{\substack{| \qquad | \\ Me \quad Me}}{Ph_2Ge-GePh_2}$$

conduit par photolyse à un biradical germanié caractérisé par cycloaddition sur le diacétyle.

$$[-Ge(Ph)_2-Ge(Ph)_2-Hg-]_x + x\,CH_3COCOCH_3 \rightarrow x\ \underset{(G)}{\text{cycle } Ph_2Ge-GePh_2,\ O,\ O,\ (H_3C)C{=}C(CH_3)} + x\,Hg.$$

TABLEAU

([a])	([b])	n_D^{20}	Infrarouge (cm^{-1}) (solvant)	RMN ($\delta.10^{-6}$)	(solvant)	([c])
(A)...	F 95	–	–	$\delta(CH_2)$ = 1,20-2,00 (m)	CD_3COCD_3	71
(B)...	$110/_{0,55}$	1,5023	ν (Ge—H) = 1 985 ν (C=O) = 1 720 (film)	δ (Ge—H) = 3,60 (m) $\delta(CH_2CO)$ = 2,52 (t) $\delta(CH_3)$ = 2,05 (s) $J(CH_2CH_2)$ = 7,5 Hz	CD_3COCD_3	62
(C)...	$154/_{0,30}$	1,5100	ν (C=O) = 1 720 (film)	$\delta(CH_2CO)$ = 2,7 (t) $\delta(CH_3)$ = 2,05 (s) $J(CH_2CH_2)$ = 7,5 Hz	CD_3COCD_3	83
(D)...	$80/_{0,07}$	1,5113	ν (Ge—(OC)) = 1 060 (film)	δ (OCH) = 3,80 (m) $\delta(CH_2)$ = 1,80-2,10 (m)	CD_3COCD_3	78
(E)...	$105/_{0,06}$	1,5076	ν (Ge—H) = 1 980 ν (OH) = 3 310 (film)	δ (Ge—H) = 3,52 (s) $\delta(CH_2O)$ = 3,50 (t) $\delta(GeCH_2 = GeC_2H_5)$ = 1,00-1,20 (m) $\delta(CH_2)$ = 1,55 (m) $J(OCH_2—CH_2)$ =5 Hz	CD_3COCD_3	78
(F)...	$98/_{0,09}$	1,5179	ν (Ge (OC)) = 1 060 (film)	$\delta(OCH_2)$ = 3,54 (t) $\delta(GeCH_2 = GeC_2H_5)$ = 1,00-1,20 (m) $\delta(CH_2)$ = 1,55 (m) $J(OCH_2CH_2)$ = 5 Hz	CD_3COCD_3	77
(G)...	F 231	–	ν (C=O) = 1 680 ν (Ge—(OC)) = 1 090 (CCl_4)	$\delta(CH_3)$ = 1,30 (s)	CCl_4	22

([a]) Composés; ([b]) É (°C/mmHg); ([c]) Rdt %.
Les analyses élémentaires carbone-hydrogène de tous nos dérivés sont satisfaisantes.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par W. P. Neumann ([13]) dans l'action de $Me_3SiHgSiMe_3$ sur le diacétyle avec formation du dérivé disilicié en 1-4,

$$Me_3Si-O-\underset{CH_3}{C}=\underset{CH_3}{C}-O-SiMe_3.$$

Il convient de signaler le rendement assez faible de cette réaction (22 %) par suite de la formation importante de polymères $(Ph_2Ge)_n$. Ceci semble lié à l'instabilité et aux réactions de duplication du biradical $Ph_2\dot{G}e-\dot{G}ePh_2$.

Le dioxolinne digermanié a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et de RMN, ainsi que par voie chimique. L'alcoylation des liaisons germanium-oxygène par MeMgl conduit au tétraphényl-1.1.2.2 diméthyl-1.2 digermane (14).

$$(G) \xrightarrow{MeMgI} Ph_2MeGe-GeMePh_2.$$

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *Fourth international conference on organic chemistry*, Bristol, juillet 1969, H 4.

(2) P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joanny, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 227.

(3) P. Rivière et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta.*, 55, 1972, p. 1164.

(4) E. J. Bulten, *Thèse*, T. N. O., Utrecht, 1969.

(5) P. D. Bartlett et T. Funahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2596.

(6) J. Satgé et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 71.

(7) W. P. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2, 1963, p. 555.

(8) W. P. Neumann et K. Kuhlein, *Ann. Chem.*, 683, 1965, p. 1.

(9) N. S. Vyazankin, E. N. Gladishev, S. P. Korneva, G. A. Razuvaev et E. D. Arkangel'skaya, *Zh. Obsch. Chim.*, 38, 1968, p. 1803.

(10) N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et E. N. Gladishev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 151, 1963, p. 1326.

(11) P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).

(12) M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 237.

(13) G. Neumann et W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 42, 1972, p. 277.

(14) P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3221.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul Sabatier,
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pyrolyse d'hydroxydes et de sels de diméthyl-*1.1 *phényl-*2 *ou alcynyl-*2 *pipéridiniums.* Note (*) de MM. **Bruno Hasiak** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des produits de la décomposition thermique de l'hydroxyde et de l'acétate de diméthyl-1.1 phényl-2 pipéridinium montre que l'hydrogène en β, du côté le plus substitué de l'hétérocycle, est le plus facilement éliminé. La pyrolyse d'hydroxydes de diméthyl-1.1 alcynyl-2 pipéridiniums s'effectue par élimination d'un hydrogène propargylique de la chaîne latérale.

Dans une Note précédente (¹) nous avons rapporté quelques exemples de décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de N-diméthyl α-alcoylpipéridiniums. Nous avons montré que les réactions par élimination s'effectuent de préférence par attaque nucléophile d'un hydrogène en 3, bien que l'encombrement de la chaîne latérale désavantage l'hydrogène équatorial en 3 par rapport à l'hydrogène en 5. Pour interpréter la formation préférentielle des diméthylamino-1 alcènes-4 nous avons invoqué (²) une polarisation plus élevée de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ par rapport à la liaison $C^6 \rightarrow N^+$.

Pour vérifier ce dernier point nous avons pyrolysé des sels et hydroxydes de diméthyl-1.1 phényl-2 ou (alcyne-1″ yle)-2 pipéridiniums (I), dont le substituant en 2 est donneur d'électrons et renforce la polarisation de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$.

(I A): pipéridinium ring (positions 1′ $N^+(CH_3)_2$, 2, 3, 4, 5, 6), Y^-, substituant en 2 : C_6H_5.

(I B–E): pipéridinium ring (positions 1′ $N^+(CH_3)_2$, 2, 3, 4, 5, 6), Y^-, substituant en 2 : $C \equiv C - C - R$ (1″ 2″ 3″).

(I A)

(I B) C—R = C_6H_5; (I C) C—R = H;
(I D) R = H; (I E) R = CH_3.

Les résultats obtenus par pyrolyse de (I A) (tableau I) montrent que l'élimination d'un hydrogène en 3, sous l'action des anions —OH ou $CH_3—CO_2^-$, est beaucoup plus importante [amine (II A)] que celle d'un hydrogène en 5 [amine (III A)]. Lorsque la chaîne latérale contient un hydrogène propargylique plus acide [(I D), (I E)], le seul produit de la réaction par élimination [(IV D), (IV E)] provient de l'attaque nucléophile sur cet hydrogène en 3″, attaque transmise par la liaison acétylénique.

II A = $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-CH=CH-C_6H_5$; II′A = $(CH_3)_2N-(CH_2)_2-CH=CH-CH_2-C_6H_5$;

III A = $C_6H_5-CH(N(CH_3)_2)-(CH_2)_2-CH=CH_2$; V A = N-méthyl 2-phényl pipéridine (cycle : $N-CH_3$, C_6H_5) ;

VI A = $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-CH(O-CO-CH_3)-C_6H_5$; VII A = $C_6H_5-CH(N(CH_3)_2)-(CH_2)_4-O-CO-CH_3$

IV D ou E = $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-CH=CH-C \equiv C-R$.

TABLEAU I

Pyrolyse de (I A)

Y	Rdt %	Composition du distillat (moles %) (II A)	(II' A)	(III A)	(V A)	(VI A)	(VII A)	Divers
OH........	92	90	3,5	5,5	1	–	–	–
CH_3CO_2...	94	23	0	0	64	10,5	2,5	–
Cl.........	77,5	5	0	0	93	–	–	2

Des produits de pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 phényl-2 pipéridinium (I A), à 100-120° sous une pression de 0,5 mm de mercure, nous avons isolé une faible proportion de diméthylamino-1 phényl-5 pentène-3 forme *trans* (II' A). Cette amine n'apparaît que dans les produits de pyrolyse en milieu basique; elle provient vraisemblablement de l'isomérisation de (II A) par l'intermédiaire du carbanion allylique; elle ne peut dériver de (III A) dont le squelette est très différent. Par conséquent le produit de l'élimination de l'hydrogène en 3 [(II A) + (II' A)] est 17 fois plus abondant que celui qui résulte de l'attaque nucléophile de l'hydrogène en 5 (III A). Ce résultat est confirmé par l'examen des produits de la pyrolyse des sels, le seul composé formé par élimination étant alors (II A).

La polarisation particulièrement élevée de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ est vérifiée par la formation de l'ester (VI A) qui résulte de la substitution nucléophile de carbone 2 par l'anion acétique; bien que le carbone 2 soit plus encombré que le carbone 6 le produit (VI A) est beaucoup plus abondant que (VII A). Il n'est pas possible d'observer ces produits de substitution au cours de la pyrolyse du chlorure de pipéridinium; il s'agit en effet d'amines ε-halogénées, à la température (215-225°) de la réaction elles se cyclisent par réaction de Gabriel (Hofmann intramoléculaire) pour redonner le chlorure de pipéridinium.

PYROLYSE DE DÉRIVÉS PIPÉRIDINIUMS SUBSTITUÉS EN α PAR UN RADICAL ACÉTYLÉNIQUE. — Lorsque le radical alcynyle ne comporte pas d'hydrogène propargylique la pyrolyse des hydroxydes ne fournit que des résines [(I C), Y = OH] ou donne une faible quantité d'un distillat très complexe [(I B), Y = OH]. Lorsque le substituant en α possède des hydrogènes propargyliques le seul produit isolé, par élimination à partir des hydroxydes, résulte d'une attaque nucléophile de ces hydrogènes, avec formation d'une amine éthylénique et acétylénique (IV); le système ényne est conjugué et la proportion de la forme *cis* est à peu près égale à celle de la forme *trans*. Par décomposition rapide de l'hydroxyde de (I D) il a été possible d'obtenir un peu d'un cumulène; il s'agit vraisemblablement du précurseur du système ényne conjugué. Ces décompositions sont très faciles; elles ont été effectuées à 50-80° sous une pression de 1,5 mm de mercure. Les sels de ces pipéridiniums étant beaucoup plus stables la décomposition des hydroxydes peut être effectuée à partir des halogénures en présence de soude.

(I D), Y = OH → $(CH_3)_2N—(CH_2)_4—CH{=}CH—C{\equiv}CH$ (IV D). Rdt 67 %; forme *cis* : 43 %, forme *trans* : 57 %.

(I E), Y = OH → $(CH_3)_2N—(CH_2)_4—CH{=}CH—C{\equiv}C—CH_3$ (IV E) + (V E). Rdt. 68 %. Le pyrolysat contient 51,5 % de (IV E) forme *trans*, 45 % de (IV E) forme *cis*, 1 % de (V E) et 2,5 % de produits non identifiés.

La pyrolyse vers 200° des chlorures et acétates de diméthyl-1.1 alcynyl-2 pipéridiniums n'a donné pratiquement que les N-méthyl pipéridines (V) formées par substitution d'un radical méthyle. Ces pipéridines sont isolées à l'état pur dès le premier tour de distillation (tableau II).

TABLEAU II

Y	Rdt %	Composition du distillat (moles %)
(I B) Cl	94	(V B)
(I B) CH_3CO_2	22	(V B)
(I C) Cl	94,7	(V C)
(I D) Cl	84	(V D)
(I E) Cl	95	(V E) 97 %; (IV E) 1,6 %; divers 1,4 %

Le chlorure de diméthyl-1.1 phényl-2 pipéridinium [(I A), Y = Cl] a été préparé par cyclisation de l'ester chlorhydrique du diméthylamino-1 phényl-1 pentanol-5 ([3]); par action de l'oxyde d'argent on passe à l'hydroxyde; la salification de la base fournit l'iodure lequel était connu ([4]). Les N-diméthyl α-alcynyl pipéridiniums (I B, C, D, E,) ont été synthétisés par cyclisation de Gabriel des esters chlorhydriques des diméthylamino-5 alcyne-6 ol-1; ces derniers ont été préparés par condensation d'organomagnésiens acétyléniques et du diméthylamino-2 tétrahydropyranne [([5]), ([6])].

Les analyses des mélanges ont été effectuées par CPV sur une phase fixe constituée de 75 % de « Carbowax 20 M » et 25 % de potasse. L'isolement des corps purs a souvent nécessité l'enrichissement en un constituant par distillation, suivie d'une CPV préparative.

Les produits isolés étaient généralement inconnus. Leurs formules ont été établies par analyse élémentaire, indice d'hydrogène, spectres infrarouge et de RMN. Dans les cas douteux nous avons comparé les échantillons à identifier à ceux que nous ont fournis d'autres méthodes de préparation. C'est ainsi que, pour identifier les esters acétiques d'aminoalcools (VI A) et (VII A) nous les avons saponifiés en aminoalcools. L'aminoalcool correspondant à (VI A) a été également obtenu par hydrogénation du diméthylamino-1 phényl-5 pentyne-2 ol-5; ce dernier a été préparé par réaction de Mannich à partir du phényl-1 butyne-3 ol-1 qui était connu ([7]). Les aminoalcools correspondants à (VI A) et (VII A), après estérification par le chlorure de thionyle, sont cyclisés en un même chlorure de pipéridinium [(I A), Y = Cl]; la formule de (VI A) ayant été vérifiée il ne reste qu'une formule possible pour (VII A).

Les résultats expérimentaux seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 17 septembre 1973.
(1) B. HASIAK et C. GLACET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 719.
(2) C. GLACET et B. HASIAK, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1988.
(3) A. GAUMETON et C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.
(4) D. LEDNICER et C. R. HAUSER, *J. Amer. chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4449.
(5) C. GLACET et E. KOPKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1255.
(6) C. GLACET et D. COUTURIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1624.
(7) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2696.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude comparée du comportement électrochimique de l'iridium et du platine.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël** et **Michel Haim**, transmise par M. Georges Champetier.

Alors que le comportement électrochimique du platine a fait l'objet de nombreux travaux, les publications concernant l'iridium sont plus rares [(1), (2), (3)], et de plus ces données essentiellement issues des courbes tensiodynamiques ou des courbes de charges concernent comme seul électrolyte acide des solutions de H_2SO_4.

Dans cette étude, on a cherché à déterminer successivement :

— les domaines en potentiel de recouvrement en oxyde ou en hydrogène;

— l'influence des cycles répétés d'oxydation et de réduction;

— les caractéristiques générales concernant l'oxydoréduction de l'hydrogène.

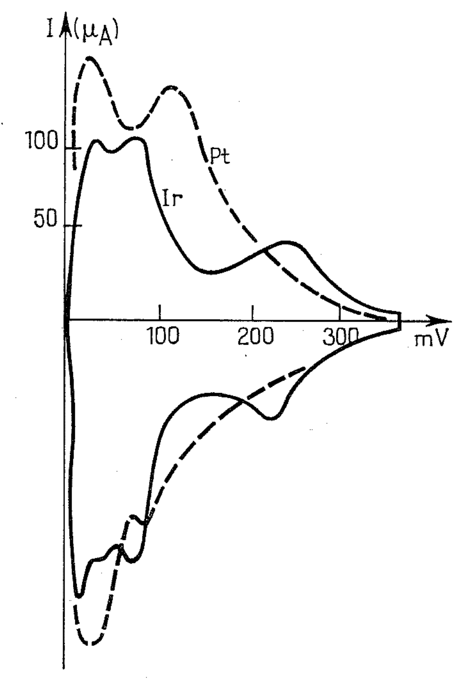
Pour une analyse sommaire des différents états superficiels pouvant exister sur l'iridium, la méthode de balayage linéaire de potentiel permet de dégager quelques caractéristiques principales. Dans ces expériences, l'électrode est un barreau cylindrique d'iridium de pureté 99,99 % qui a été poli mécaniquement. Dans une première série de mesures, l'électrolyte était H_2SO_4 N, maintenu à une température de 22°C. Les cycles de polarisation sont caractérisés par une vitesse de balayage de 100 mV/s. Les bornes étant +25 mV/ENH et 1,4 V/ENH, on constate que la partie cathodique est pratiquement inexistante et le nombre de cycles augmentant, on observe une extension des courants anodiques et cathodiques, caractéristiques de la formation et de la réduction des oxydes. Pour des cycles limités anodiquement à 1,2 V/ENH les vagues dans le domaine cathodique, caractéristiques de l'échange $H \rightleftarrows H^+ + e$ apparaissent plus nettement.

Lorsque ces mêmes expériences sont effectuées en milieu $HClO_4$, on observe des courants d'oxydoréduction de la surface plus importants et en revanche une extinction quasi complète des pics de l'hydrogène. Par ailleurs, des mesures de capacité différentielle de double couche à un potentiel tel qu'il donne la valeur minimale (350 mV/ENH) pour cette capacité mesurée, est nettement inférieure en milieu H_2SO_4 qu'en milieu $HClO_4$, elles sont respectivement de 22 et 50 $\mu F/cm^2$. On conclut donc que même dans les régions très cathodiques en présence de $HClO_4$, il subsiste un recouvrement partiel en oxyde sur l'iridium qui inhibe la réaction d'adsorption de l'hydrogène.

En ce qui concerne l'influence des cycles répétés d'oxydation et de réduction sur une électrode de platine, on observe des modifications importantes de la structure superficielle. Outre l'élimination d'impuretés pouvant être adsorbées à la surface de l'électrode, on remarque une multiplication du nombre d'atomes de platine en contact avec la solution électrolytique. On a supposé que l'augmentation du nombre d'atomes accessibles est

essentiellement liée à la mise en évidence pour les plans 100 et 110 des atomes situés dans la sous-couche, ceux-ci étant masqués par ceux de la première, lorsque la surface est écrouie [(4), (5)].

Dans le cas de l'iridium, que ce soient des cycles de balayages ou des traitements de Gilman (6), les quantités d'hydrogène fixées, mesurées sur les courbes de réponse en balayage, ne varient sensiblement pas. Pourtant les expériences relatées précédemment



Voltamétrie cyclique comparaison entre platine et iridium.

nous ont montré qu'il y avait durant ces traitements électrochimiques une nette oxydation et réduction de la surface dans le domaine anodique. On peut donc en déduire que la formation de liaison entre oxygène et iridium est un acte énergétiquement insuffisant pour déplacer les atomes du réseau de leur position initiale. Cette stabilité de l'iridium est directement liée à la valeur du module d'élasticité, qui est dans ce cas beaucoup plus élevé que pour le platine. Toutefois, il faut noter que si de tels traitements ne font pas accroître l'interface réactionnelle par distorsion du réseau, ils ont une action très réelle quant à l'élimination des impuretés adsorbées. Il a d'ailleurs été constaté que l'iridium semble beaucoup plus sensible à l'adsorption des impuretés que ne l'est le platine étudié dans les mêmes conditions; en particulier les impuretés organiques présentes à l'état de traces dans la solution, s'adsorbent après quelques minutes à la surface, provoquant une diminution de celles-ci de l'ordre de 30 %. Les résultats acquis précédemment montrent que l'étude de l'oxydoréduction de l'hydrogène doit de préférence être effectuée en milieu sulfurique. Pour la détermination des quantités d'hydrogène adsorbées à la surface on a intérêt à opérer sur une électrode d'iridium dont la surface n'est pas écrouie de telle façon

que la configuration superficielle soit celle donnée pour un cristal non perturbé. Une telle électrode de forme sphérique est obtenue par fusion sous argon et refroidissement lent.

Dans une première série d'expériences, on a soumis l'électrode à des cycles de balayages, à des vitesses variant de 100 mV/s à 1 V/s, avec comme bornes cathodiques 15 mV/ENH et anodiques 1 200 mV/ENH. On peut observer, après quelques cycles, les impuretés ayant été éliminées, une réponse en courant dans le domaine cathodique qui met en évidence trois pics (*fig.*). La position de ceux-ci est respectivement de 60, 110 et 250 mV/ENH; notons que Parsons (2) n'a observé que deux pics.

Sur le platine, trois pics peuvent également être mis en évidence, cependant les deux plus cathodiques séparés de 120 mV sont les plus distincts, alors que le troisième situé vers 260 mV/ENH ne constitue généralement qu'un épaulement. En revanche, pour l'iridium le pic le plus anodique (260 mV) est toujours visible, alors que les deux autres sont pratiquement confondus (60 et 110 mV). Ces pics sont moins évidents lorsque le balayage n'est effectué que dans la région cathodique (bornes +15, +350 mV/ENH). Ce phénomène est dû à l'adsorption des impuretés où des ions HSO_4^- qui sont éliminés, lorsque les cycles sont prolongés anodiquement. Lorsqu'il s'agit de déterminer avec précision, les quantités d'hydrogène fixées sur l'électrode, le balayage doit être limité au seul domaine cathodique (15 à 350 mV/ENH). On trouve une quantité d'électricité de 310 $\mu C/cm^2$ de surface apparente. Or, compte tenu de la répartition des plans existants effectivement à la surface de l'électrode, si l'on suppose qu'à chaque atome superficiel d'iridium correspond un H, on devrait trouver 230 $\mu C/cm^2$. Comme pour le platine (7) on est donc amené à considérer comme site d'adsorption, les atomes accessibles dans la sous-couche, ce qui dans cette expérience n'affectera que les plans 100. Compte tenu de ces hypothèses, on devrait trouver de l'ordre de 325 μC, ce qui est en bon accord avec les 310 trouvés dans cette expérience.

Il a été montré dans des études récentes sur le platine, que la méthode de balayage en potentiel ne permettait pas de mettre en évidence les échanges très lents alors qu'une mesure potentiostatique classique révèle toutes les réactions possibles, lorsque les temps d'adsorption sont grands. Dans ces expériences, l'électrode est polarisée au potentiel cathodique choisi pour l'étude pendant des durées comprises entre 30 s et 20 mn, puis portée à +350 mV/ENH, où s'effectue l'oxydation de l'hydrogène adsorbé préalablement. La quantité d'hydrogène Q (H) est appréciée par intégration de la courbe $i = f(t)$. En ce qui concerne le platine, il a été nettement observé un accroissement de Q (H) en fonction du temps d'adsorption. Pour l'iridium suivant la même méthode, on ne constate pas comme pour le platine un grand accroissement de Q (H) en fonction du temps d'adsorption. Il apparaît seulement un maximum qui est supérieur de 20 % à la quantité d'électricité déterminée à partir des courbes de balayage en tension. Cette différence de comportement avec le platine provient vraisemblablement de ce que le remplissage de la surface par les processus ayant des faibles vitesses, est masqué par le blocage de certains sites par adsorption d'impuretés ou d'ions HSO_4^-.

En définitive, seuls peuvent être facilement observés dans ce cas les échanges concernant l'hydrogène atomique. Le fait que plusieurs pics soient observés pour l'oxydoréduction de ces formes atomiques, peut comme pour le platine recevoir plusieurs interprétations dont aucune n'est encore satisfaisante. Toutefois, en s'appuyant sur notre hypothèse qui consiste à prendre en compte le rôle des atomes situés dans les sous-couches des plans (100) et compte tenu que ces sites ont manifestement des énergies très différentes des sites situés en surface, le pic le plus anodique pourrait être caractéristique des sites les plus internes.

Dans ces conditions, le rapport entre la quantité d'électricité totale et celle correspondante seulement à l'oxydation de l'hydrogène fixé sur les sites internes devrait être de 3,4. Il a été trouvé expérimentalement un rapport de 3,5 ce qui permet de considérer cette hypothèse comme plausible.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) M. N. Hull et F. A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 64-9, 1968, p. 2469-2471.
(2) A. Capon et R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 39, 1972, p. 275-286.
(3) A. T. Kuhn et P. M. Wright, *Electro. Chem. et Inter Chem.*, 41, 1973, p. 329-349.
(4) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2465.
(5) J. C. Pesant, Mémoire C. N. A. M., Paris, 1971.
(6) S. Gilman, *Electroanal. Chem.*, 2, 1967, p. 118.
(7) M. Bonnemay, G. Bronoël et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 724.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Complexes macrocycliques des cations alcalins et alcalino-terreux. Premières investigations polarographiques.* Note (*) de MM. **François Peter** et **Maurice Gross**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude du comportement électrochimique des complexes macrocycliques du potassium met en évidence d'une part une augmentation importante de la surtension de réduction du complexe cationique, mais également une augmentation de la surtension d'oxydation de l'anion halogénure correspondant.

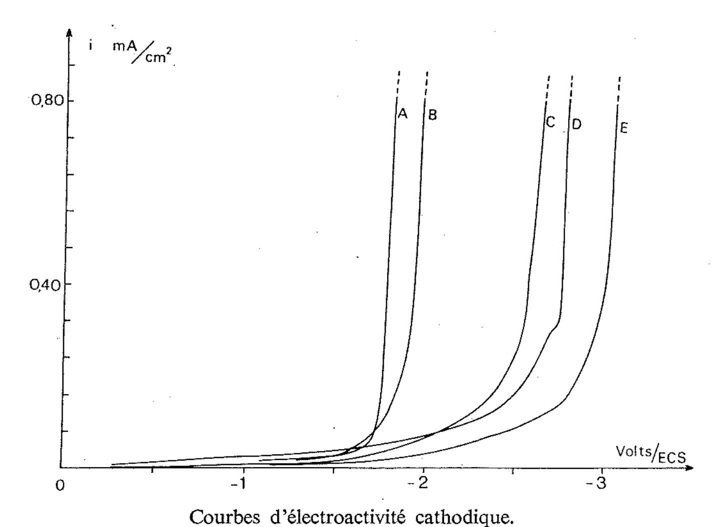
L'influence importante du pouvoir complexant de certains macrocycles biologiques sur les mécanismes de transport de cations à travers les membranes est à présent bien établie.

Des études sont actuellement développées pour synthétiser ces macrocycles ou des composés équivalents. Une approche est due à Pedersen [(1) à (4)] qui, en 1967, a synthétisé des macrocycles plans présentant des propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques, notamment alcalins et alcalino-terreux. En 1968, Dietrich, Lehn et Sauvage ont réalisé la synthèse d'un macrobicycle original, le composé : « diaza-1.10 hexaoxa-4.7.13.16.21.24-bicyclo-(8.8.8) hexacosane » [(5), (6)], soit, en dénomination abrégée [222]. Ce composé forme avec les ions alcalins et alcalino-terreux des complexes de stœchiométrie 1/1, solubles dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques, où le cation occupe la cavité centrale du macrobicycle [(7), (8), (9)], mais beaucoup plus stables que les complexes des macrocycles plans. Ces différents types de coordinats macrocycliques présentent un intérêt considérable en électrochimie. D'une part, ils permettent de solubiliser de nombreux sels minéraux dans des milieux organiques variés, d'autre part la structure des complexes formés permet d'envisager du point de vue théorique, une nouvelle approche des mécanismes d'oxydoréduction aux électrodes.

Nous rendons compte des premiers résultats électrochimiques que nous avons obtenus, principalement sur le composé cryptate $[222\ K]^+$, Cl^- et sur le complexe « couronne » de Pedersen $[(\text{dibenzo-18-couronne-6})\ K]^+\ SCN^-$.

Toutes les expériences ont été effectuées dans le carbonate de propylène à 25°C. Dans le domaine cathodique, la figure représente le tracé des courbes d'électroactivité obtenues pour chaque sel dissous à la concentration 0,1 M/l. Nous considérons arbitrairement que l'on atteint la limite du domaine d'électroactivité lorsque la densité de courant est de 0,4 mA/cm^2. On constate que le front de réduction est d'autant plus déplacé vers les potentiels négatifs que le cation potassium est plus fortement complexé, et que, du point de vue stérique, le coordinat entoure plus complètement l'ion central. Ce fait, en bon accord avec les considérations classiques à ce sujet, est très accentué dans le cas du cation cryptate ce qui confirme par voie électrochimique les observations de Sauvage (10) sur la stabilité du complexe $[222, K]^+$. Sur la figure sont également représentés les fronts de réduction du chlorure de tétraéthylammonium (M/10) (courbe D) et du bromure de tétrabutylammonium (M/10) (courbe E). On y observe que malgré leur domaine d'électroactivité plus large d'environ 400 mV les sels de tétrabutylammonium ne pourront que difficilement servir d'électrolyte support pour étudier la réduction de $[222, K]^+$. Nous avons vérifié que les cryptates $[222, Ba]^{2+}$ et $[222\ Na]^+$ qui, avec $[222, K]^+$, figurent parmi les cryptates les plus stables actuellement connus sont également réduits au

voisinage du potentiel de réduction de Bu_4NBr. Pour ce qui concerne les propriétés électrocapillaires, nous avons constaté que, pour des potentiels compris entre -2 et $-2,5$ V/ECS, et dans nos conditions expérimentales, le temps de goutte, avec $[222, K]^+Cl^-$, est supérieur, à un potentiel déterminé, de une seconde environ à celui obtenu avec le chlorure de tétraéthylammonium. Nous avons aussi étudié la réduction polarographique des complexes $[(\text{dibenzo-18-couronne-6})\ K]^+$ et $[222, K]^+$, en utilisant Et_4NCl (M/10) comme sel de conductibilité. Avec le complexe $[(\text{dibenzo-18-couronne-6})\ K]^+$, on observe une vague assez étirée qui s'étend sur 250 mV environ. Le courant limite est proportionnel à la concentration et le potentiel de demi-vague est de 1,970 ± 0,010 V/ECS. Ce potentiel est donc déplacé cathodiquement de -130 mV par rapport au potentiel de demi-vague du cation K^+ non complexé, comme l'est le front de réduction. Nous avons également



Courbes d'électroactivité cathodique.

A : KPF_6 (M/10); B : $[(\text{dibenzo-18-couronne-6})\ K]^+$, SCN^- (M/10); C : $[222, K]^+$, Cl^- (M/10); D : Et_4NCl (M/10); E : Bu_4NBr (M/10).

réduit polarographiquement $[222\ K]^+Cl^-$ en présence de Bu_4NBr (M/10) à 25°C. Compte tenu de la relative inadaptation de ce sel comme électrolyte support, nous avons tracé avec soin et dans des conditions identiques les polarogrammes correspondant respectivement à une solution décimolaire de bromure de tétrabutylammonium et à une solution décimolaire de ce sel de fond contenant en plus 3.10^{-3} M/l de $[222\ K]^+Cl^-$. Sur l'intervalle de potentiel de $-2,6$ à $-3,0$ V/ECS, nous avons mesuré soigneusement la valeur des courants I_2 et I_1 correspondant aux deux courbes en procédant par « pas » de 25 mV et nous avons porté $(I_2 - I_1)$ en fonction du potentiel imposé à l'électrode à gouttes. Le graphe obtenu a l'aspect d'une vague polarographique, étirée sur environ 300 mV, dont le potentiel de demi-vague est $-2,700 \pm 0,025$ V/ECS. Le coefficient de diffusion apparent, calculé en supposant que le courant limite soit un courant de diffusion est $D_{app} \cong 3,9.10^{-7}$ cm²/s, soit la même valeur que celle obtenue pour le cation complexe monocyclique plan précédemment étudié. Ce dernier résultat peut s'interpréter par la taille voisine des deux coordinats macrocycliques, la troisième branche du coordinat bicyclique ne constituant pas une gêne plus considérable au déplacement du complexe que les deux cycles aromatiques latéraux que porte le monocycle « dibenzo-18-couronne 6 ».

Dans le domaine anodique, nous avons tracé les courbes d'oxydation de l'ion chlorure, sur électrode de platine vibrante, en utilisant des solutions décimolaires de chlorure de tétraéthylammonium d'une part et de $[222, K]^+Cl^-$ d'autre part. Les résultats obtenus montrent que c'est l'anion chlorure du sel d'ammonium quaternaire qui s'oxyde le plus facilement; pour $[222\ K]^+Cl^-$ on n'atteint en effet une densité de courant de 0,4 mA/cm^2 que pour un potentiel supérieur de 630 mV à celui nécessaire pour oxyder l'ion chlorure du sel d'ammonium quaternaire. On peut interpréter ce résultat en considérant que la moindre activation de l'ion chlorure correspondant au cation $[222, K]^+$, nécessite un apport d'énergie plus important pour lui arracher un électron, et que par suite il lui correspond un potentiel d'oxydation plus élevé. La différence entre les deux potentiels d'oxydation constituerait alors, toutes choses égales par ailleurs, une mesure du degré d'activation de l'anion lorsque le cation correspondant est complexé par un coordinat bicyclique. L'augmentation de surtension anodique (640 mV) nécessaire à l'oxydation de l'anion chlorure ainsi activé est à rapprocher de l'augmentation de la sutension cathodique (800 mV) nécessaire à la réduction du cation $[222, K]^+$ par rapport au cation K^+ non complexé (les conditions expérimentales : solvant, température, concentration des solutions et densité de courant considérées, étant les mêmes dans les deux expériences que nous comparons). La mesure du potentiel d'oxydation de l'anion, semble pouvoir conduire à une valeur d'autant plus nettement différenciée par rapport à la valeur normale (cation non complexé) que le complexe cationique est plus stable, et par conséquent, constituer une méthode d'appréciation, non seulement de la réactivité de l'anion, mais également de la stabilité du cation cryptate correspondant.

Des études actuellement en cours permettront d'apporter des informations plus précises et plus complètes concernant l'ensemble des propriétés électrochimiques de cette nouvelle classe de composés.

M. Lehn (Strasbourg) nous a fourni les cryptates nécessaires à ces premiers travaux. Nous avons pu avoir des échanges d'informations fructueux avec MM. J. P. Sauvage et B. Dietrich (Strasbourg). Le Docteur Frensdorff (U.S.A.) nous a donné les échantillons de complexes monocycliques de type « couronne ».

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) C. J. PEDERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2495.
(2) C. J. PEDERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7017.
(3) C. J. PEDERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 386.
(4) C. J. PEDERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 391.
(5) B. DIETRICH, J. M. LEHN et J. P. SAUVAGE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2885.
(6) B. DIETRICH, J. M. LEHN et J. P. SAUVAGE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2889.
(7) B. METZ, D. MORAS et R. WEISS, *Chem. Comm.*, 1970, p. 217.
(8) B. METZ, D. MORAS et R. WEISS, *Chem. Comm.*, 1971, p. 444.
(9) B. METZ, D. MORAS et R. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1806.
(10) J. P. SAUVAGE, *Thèse Doctorat d'État*, Strasbourg, 1971.

Laboratoire
d'Électrochimie et Chimie physique
du Corps solide,
Université « Louis Pasteur »,
4, rue Blaise-Pascal,
B. P. n° 1032,
67070 *Strasbourg*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Exaltation du durcissement secondaire de l'acier* Z 35 CDV 05 M *par trempe bainitique suivie d'un revenu à* 550°C. Note (*) de MM. **Jean-Claude Vigneron**, **Jean-Marie Schissler**, Mlle **Marie-Thérèse Léger**, MM. **Pierre Detrez** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

La martensite possède une microstructure qui entraîne le grossissement des carbures au cours du durcissement secondaire à 550°C. Au contraire, la structure bainitique favorise une dispersion de ces carbures dont le type est identique à celui qui précipite dans l'ex-structure martensitique. Il s'agit de la cémentite alliée $(Fe, X)_3C$.

Les travaux de M. T. Léger et P. Detrez [1] ont déjà mis l'accent sur l'intérêt de la trempe bainitique à effectuer sur ce type d'acier. En effet, ce traitement provoque un durcissement plus marqué lors du revenu à 550°C qu'après trempe martensitique et revenu. Afin d'en déterminer les causes, nous nous sommes proposés d'étudier par microscopie électronique et microdiffraction des électrons l'acier ayant subi les deux types de traitement thermique.

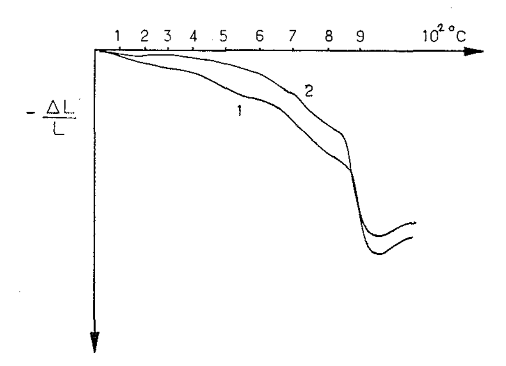


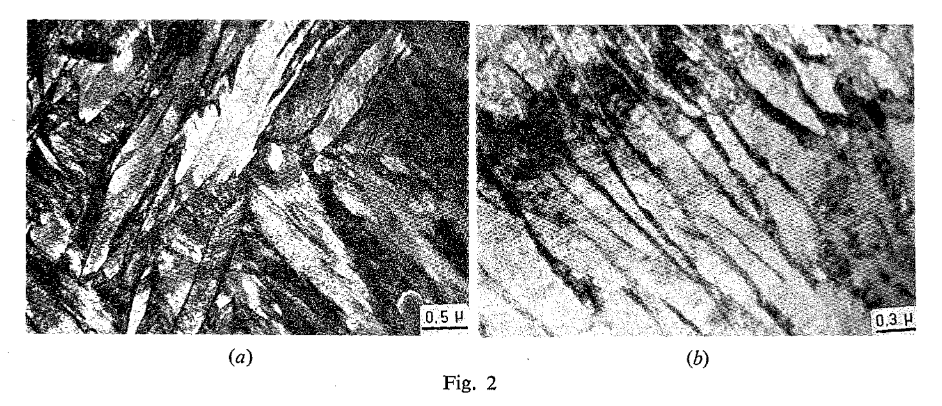
Fig. 1. — Enregistrements dilatométriques en température croissante (v = 300°C/h) de l'acier ayant subi : (1) Refroidissement à l'air; (2) Refroidissement dans le four.

L'acier étudié a pour composition : 0,32 C, 0,88 Si, 0,5 Mn, 4,87 Cr, 1,2 Mo, 0,54 V, 0,05 Al, 0,02 P et 0,01 S. Les échantillons ont été soumis à un traitement final à haute température consistant en un maintien de 1 h à 1 000°C. Ils ont ensuite subi soit un refroidissement à l'air à la vitesse de 9 000°C/h, soit un refroidissement dans le four à la vitesse de 300°C/h. D'après la courbe TTT (R_c) de cet acier, on obtient respectivement une structure martensitique ou une structure bainitique de type bainite inférieure.

La figure 1 montre que, dans le cas où l'alliage est refroidi dans le four, il reste de l'austénite dont la décomposition entraîne une légère expansion de 200 à 300°C. Par contre, dans le cas du refroidissement à l'air, on n'observe pas la contraction à 100°C caractéristique de la martensite. On peut déjà en conclure, qu'après trempe martensitique à l'air, es échantillons sont autorevenus. De plus, si on observe bien une anomalie à 550°C dans

le cas de l'échantillon refroidi à l'air celle-ci est légère et se situe à 600°C lorsque l'échantillon est refroidi dans le four.

Une étude par diffraction des rayons X montre qu'après la trempe bainitique réalisée par refroidissement dans le four, il reste une austénite dont le taux d'enrichissement en

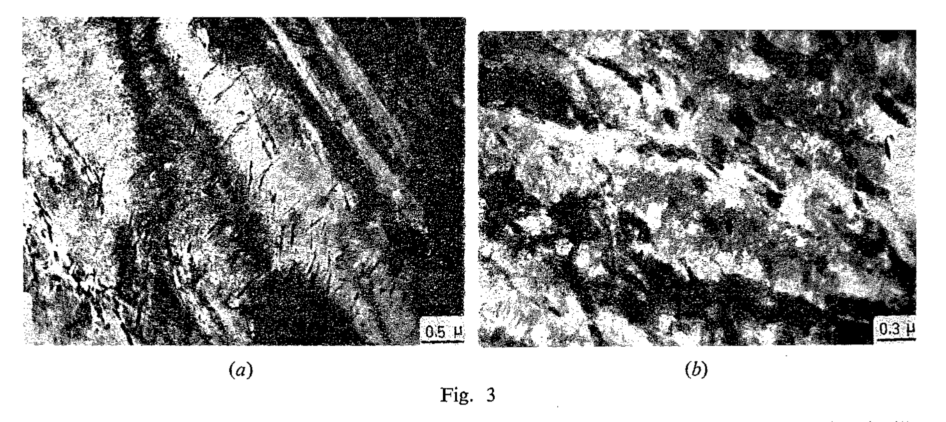


(*a*) (*b*)

Fig. 2

(*a*) La martensite est en lattes, il y a déjà eu précipitation le long des joints ainsi que sur les micromacles

(*b*) La ferrite est sous forme de larges plages claires. L'austénite enrichie plus grise entoure la ferrite. Il n'y a pas de carbures.



(*a*) (*b*)

Fig. 3

(*a*) Les carbures, en sombre, ont précipité et grossi suivant les micromacles et les faciès entre les aiguilles de l'ex-martensite.

(*b*) L'austénite enrichie s'est transformée en ferrite et carbures. La ferrite formée en cours de trempe bainitique est restée dénuée de carbures.

carbone est de l'ordre de 0,3 %. Par contre, après trempe martensitique, il ne subsiste que très peu d'austénite non transformée et non enrichie.

L'examen de lames minces au microscope électronique par transmission confirme tous ces résultats. Après trempe à l'air (*fig.* 2 *a*) on a une structure de martensite en lattes ou aciculaire partiellement maclée et déjà des carbures fins d'autorevenu. Ces carbures précipitent sur les interfaces de macles de type $\{ 112 \}_{\alpha}$. Après trempe bainitique la structure est formée de larges lentilles de ferrite entourées de fins liserés d'austénite enrichie (*fig.* 2 *b*).

Les relations d'orientation entre la ferrite et l'austénite sont les relations de Wassermann-Nishiyama (2). On n'observe pas de carbures.

Après durcissement secondaire, la structure bainitique provoque une élévation supplémentaire de dureté. Après un revenu de 8 h à 550°C effectué sur la bainite, la dureté est de 620 HV_{30} au lieu de 550 HV_{30} seulement en structure martensitique.

Nous avons représenté sur la figure 3 les aspects des microstructures issues de ces revenus. Dans le cas de la structure martensitique (*fig.* 3 *a*) les carbures, initialement précipités sur les interfaces des défauts plans, ont grossi et se sont bien développés suivant les mêmes interfaces. De même, il y a eu précipitation le long des joints de lattes. Le carbure précipité est une cémentite alliée $(Fe, X)_3C$. Les relations d'orientation sont celles de Bagaryatskii (3).

Dans le cas d'un traitement préalable bainitique, l'aspect est totalement différent (*fig.* 3 *b*). L'austénite enrichie s'est complètement transformée en carbures très dispersés dans la ferrite. Cela est lié au fait que l'ex-austénite enrichie était dénuée de défauts plans initiateurs de la précipitation et du grossissement des carbures. Là aussi le carbure est du type $(Fe, X)_3C$.

En conclusion, dans ce type d'acier, le revenu après traitement bainitique permet d'obtenir un niveau de dureté que l'on ne peut atteindre par trempe martensitique.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) M. T. Léger et P. Detrez, 14e *Colloque international pour l'étude des traitements thermiques*, Salzbourg, mai 1972.

(2) G. Wassermann, *Arch. Für das Eisenhutt*, 16, 1933, p. 647; Z. Nishiyama, *Scien. Rep. Tokohu University*, 23, 1934, p. 638.

(3) Yu. A. Bagaryatskii, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 73, 1950, p. 1161.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*

et

Centre Technique des Industries de la Fonderie,
12, *avenue Raphaël*,
75016 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution de la diffraction des rayons X et des électrons à la détermination de la structure du composé* $ZrFe_{3,3}Al_{1,3}$. Note (*) de MM. **Georges Athanassiadis, Michel Dirand** et **Lucien Rimlinger**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'utilisation conjointe des techniques de diffraction des rayons X sur poudres et de microdiffraction des électrons sur lames minces d'un alliage biphasé Fe-Al-Zr a permis d'établir le contour quadratique de la maille cristalline du composé $ZrFe_{3,3}Al_{1,3}$ avec les paramètres $a = 8,37$ Å, $c = 9,98$ Å et son appartenance au groupe spatial I $4/m\,c\,m$.

On obtient une phase ternaire de composition voisine de $ZrFe_{3,3}Al_{1,3}$ par substitution de 5 atomes de zirconium au fer dans l'alliage $Fe_{76}Al_{24}$. Sa composition chimique est établie à partir d'analyses à la microsonde de Castaing.

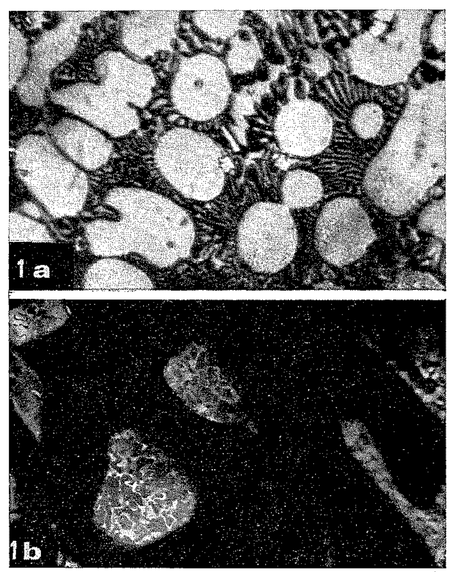
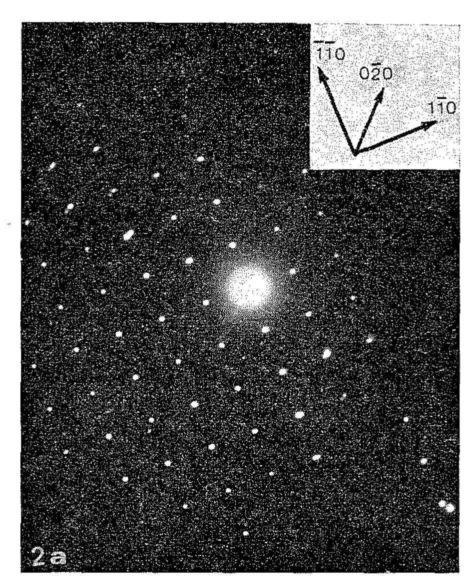


Fig. 1 *a*. — Micrographie optique de l'alliage binaire $Fe_{71}Al_{24}Zr_5$. (G × 400.)
Précipitation de type eutectique du composé ternaire (en sombre).

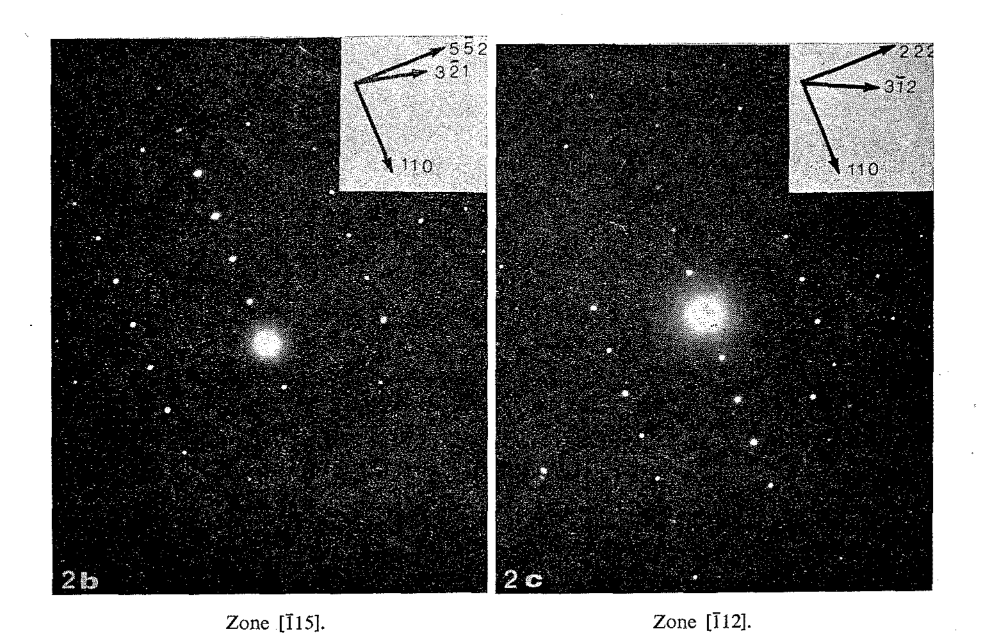
Fig. 1 *b*. — Micrographie électronique. (G × 10 000.)
Des observations en fond noir ne révèlent que les antiphases de la surstructure DO_3 (Fe_3Al).

Nous avons préparé ce type d'alliage par fusion des éléments dans un four à arc sous atmosphère d'argon puis nous l'avons homogénéisé 24 h à 950°C. Des lames minces ainsi que des poudres d'alliages sont ensuite soumises à un recuit isotherme de 4 jours à 600°C puis refroidies lentement jusqu'à température ambiante à une vitesse de 0,6°C/mn. Les clichés 1 *a* et 1 *b* montrent l'aspect micrographique de l'alliage ainsi obtenu : une matrice ordonnée de type Fe_3Al (structure DO_3) et le composé ternaire dont nous avons cherché à connaître la structure.

Pour cela, nous avons effectué, comme dans le cas de la phase complexe AuCu III de l'alliage $Au_{50}Cu_{45}Ga_5$ [1], une comparaison entre le cliché de rayons X sur poudres et



Zone [001] origine.



Zone [$\bar{1}$15]. Zone [$\bar{1}$12].

Fig. 2. — Exemples de clichés de microdiffraction des électrons du composé $ZrFe_{3,3}Al_{1,3}$ obtenus par rotation autour de l'axe [110]*.

(*a*) Zone *[001]* origine.

(*b*) Zone [$\bar{1}$15]. Angle par rapport à [001] : mesuré, 11°30′ (± 4°); calculé, 12°30′.

(*c*) Zone [$\bar{1}$12]. Angle par rapport à [001] : mesuré, 27° (± 4°); calculé, 30°.

les clichés de microdiffraction d'un grand nombre de coupes monocristallines. Le support goniométrique qui équipe le microscope électronique nous permet d'explorer systématiquement le réseau réciproque du cristal en tournant autour de quelques-uns de ses axes simples.

Les nombreuses coupes du réseau réciproque obtenues sont toutes compatibles avec une maille quadratique. Par exemple, les clichés de microdiffraction 2 (*a*, *b* et *c*) présentent des zones de Laue provenant d'une rotation autour de la rangée [110]*. Nous avons pu vérifier, aux erreurs d'expériences près, le bon accord entre les angles expérimentaux mesurés sur la platine goniométrique et les angles calculés qui séparent les zones de Laue dans le modèle quadratique considéré. D'autre part, le calcul systématique à l'ordinateur de toutes les distances interréticulaires permet de vérifier la coïncidence entre leurs valeurs et celles que l'on déduit des positions des réflexions sur les clichés photographiques de rayons X. Nous obtenons les valeurs suivantes pour les paramètres cristallins :

$$a = 8{,}37\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}98\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}19.$$

En comparant toutes les réflexions possibles avec celles que l'on observe effectivement, nous faisons apparaître les conditions d'extinction systématiques du réseau. Ce sont celles du groupe spatial I $4/m\,c\,m$.

Burnashova et Markiv ([2]) ont établi par analyses aux rayons X la structure de quelques alliages du système Zr-Fe-Al. Ils attribuent, en particulier, à des composés de formule $ZrFe_{7-4}Al_{5-8}$ une structure isomorphe de $ThMn_{12}$, de groupe spatial I $4/m\,m\,m$. Entre les valeurs des paramètres cristallins qu'ils donnent et les nôtres, on a les relations suivantes :

$$a_{(\text{A.D.R.})} \simeq a_{(\text{B.M})},$$

$$c_{(\text{A.D.R.})} \simeq 2\,c_{(\text{B.M})}.$$

Il faut observer qu'il ne nous serait pas possible de choisir entre l'une ou l'autre de ces structures à l'aide de la seule diffraction des rayons X ([3]). Par contre, l'ensemble des coupes de microdiffraction ne s'interprète qu'en adoptant un indiçage compatible avec la maille que nous proposons.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) M. Dirand, L. Rimlinger et J. Hertz, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 69, n° 12, 1972, p. 903.
([2]) Y. Y. Burnashova et V. Ya Markiv, *Dop. Akad. U. R. S. R.*, A, n° 4, 1969, p. 351.
([3]) G. Athanassiadis, *D. E. A.*, Nancy, 1970.

G. A. et L. R. :
Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy;*
M. D. :
Laboratoire de Thermodynamique métallurgique,
Université de Nancy I,
54037 *Nancy.*

MÉTALLURGIE. — *Origine de la croissance discontinue de l'hexaferrite de baryum.*

Note (*) de MM. **Claude Lacour** et **Max Paulus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La croissance discontinue de l'hexaferrite de baryum est due à la présence de monoferrite liquide qui provient d'un excès local de baryum. Nous proposons un calcul statistique simple basé sur l'hypothèse suivant laquelle le nombre de cristaux de croissance discontinue est proportionnel au nombre de configurations germinatives, constituées d'un cristal avec phase liquide entouré de cristaux stœchiométriques. L'existence de ces configurations implique que l'agrégat soit chimiquement hétérogène. Des analyses à la microsonde d'agrégats d'hexaferrite de baryum, de différentes compositions, permet de confirmer cette hétérogénéité chimique et de montrer une correspondance entre le calcul et l'expérience quant aux variations relatives du nombre de germes de croissance discontinue en fonction de la composition macroscopique. L'existence de ces configurations germinatives n'est toutefois pas suffisante pour observer la croissance discontinue. Il est en effet nécessaire que la phase liquide soit présente en permanence aux joints de croissance; cette condition n'étant satisfaite que si la composition macroscopique de l'agrégat est plus riche en baryum que la composition correspondant à la limite de solubilité du baryum dans l'hexaferrite.

1. EXISTENCE D'UNE MICROHÉTÉROGÉNÉITÉ CHIMIQUE DE L'AGRÉGAT. — Lors du mélange, pour l'élaboration par frittage réactif d'un composé défini, la dispersion idéale des éléments de base n'est pratiquement jamais réalisée de sorte que la diffusion à courte distance entre ces éléments est insuffisante pour obtenir un matériau homogène.

L'hétérogénéité de l'agrégat a été mise en évidence par des analyses à la microsonde électronique d'échantillons d'exaferrite de baryum de différentes compositions. Chaque échantillon a été soumis à un grand nombre d'analyses espacées de 8 μm, l'impact électronique étant du même ordre de grandeur que celui des plus petits diamètres des cristaux qui sont compris entre 2 et 8 μm selon les compositions.

Dans ces conditions, pour un échantillon donné, la moyenne arithmétique des compositions mesurées, est équivalente à la composition macroscopique de cet échantillon et chaque analyse correspond statistiquement à la composition moyenne d'un « cristal »; ce « cristal » pouvant être formé de la solution solide d'hexaferrite seule ou de la solution solide d'hexaferrite et de microphases (monoferrite, Fe_2O_3, etc.).

La figure 1 *a* représente le spectre de dispersion des compositions moyennes des « cristaux » pour la composition macroscopiquement stœchiométrique : $BaO\text{-}6\,Fe_2O_3$. Elle met en évidence une largeur de spectre appréciable :

$$BaO\text{-}5{,}55\,Fe_2O_3 < \text{composition ponctuelle} < BaO\text{-}6{,}45\,Fe_2O_3.$$

La figure 1 *b* montre par ailleurs que cette hétérogénéité est à l'échelle du « cristal » ou d'un petit groupe de « cristaux »; c'est-à-dire que deux cristaux voisins auront généralement des compositions différentes. Elle montre, en outre, que la répartition des cristaux d'une composition donnée dans l'agrégat, est homogène.

Le domaine de solution solide de l'hexaferrite de baryum étant très étroit (*fig.* 2), cette gamme étendue de compositions ne peut s'expliquer que par la présence d'autres phases. Or, une étude micrographique fine et des analyses en diffraction X n'ont révélé aucune seconde phase visible. Par contre, une étude au microscope électronique par transmission, d'agrégats polycristallins d'hexaferrite de baryum obtenus par frittage, nous a permis de révéler des microphases. La micrographie de la figure 3 met en évidence des microphases monocristallines intracristallines, très petites ($\simeq$ 0,2 μm) vraisemblablement de monoferrite

($BaFe_2O_4$) et des microphases intercristallines polycristallines d'oxyde de fer. Ces microphases traduisent un état hors équilibre qu'un temps de diffusion suffisamment long ferait disparaître.

2. Formation des germes et croissance discontinue. — Un agrégat polycristallin peut être le siège d'une croissance discontinue s'il contient une phase liquide répartie de façon hétérogène. Or, l'examen d'une partie du diagramme d'équilibre $BaFe_2O_4$-Fe_2O_3 (*fig.* 2) montre que le monoferrite fond à 1 315°C; de sorte que les cristaux qui renferment une microphase de monoferrite pourront, au-delà de 1 315°C, être entourés d'une phase liquide qui pourra augmenter leur vitesse de croissance.

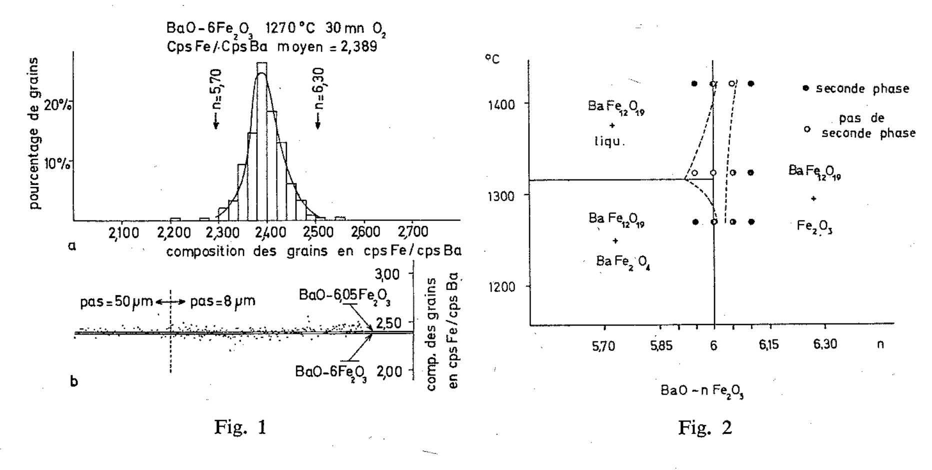


Fig. 1

(*a*) Spectre de distribution des compositions des cristaux obtenu par analyse à la microsonde de Castaing dans un agrégat de composition moyenne (ou macroscopique) : BaO-6 Fe_2O_3 après un traitement thermique de 30 mn dans O_2 à 1 270°C.

(*b*) Répartition topologique des compositions des cristaux. Pour une partie, les analyses sont faites suivant un pas de 50 μm et pour une autre suivant un pas de 8 μm.

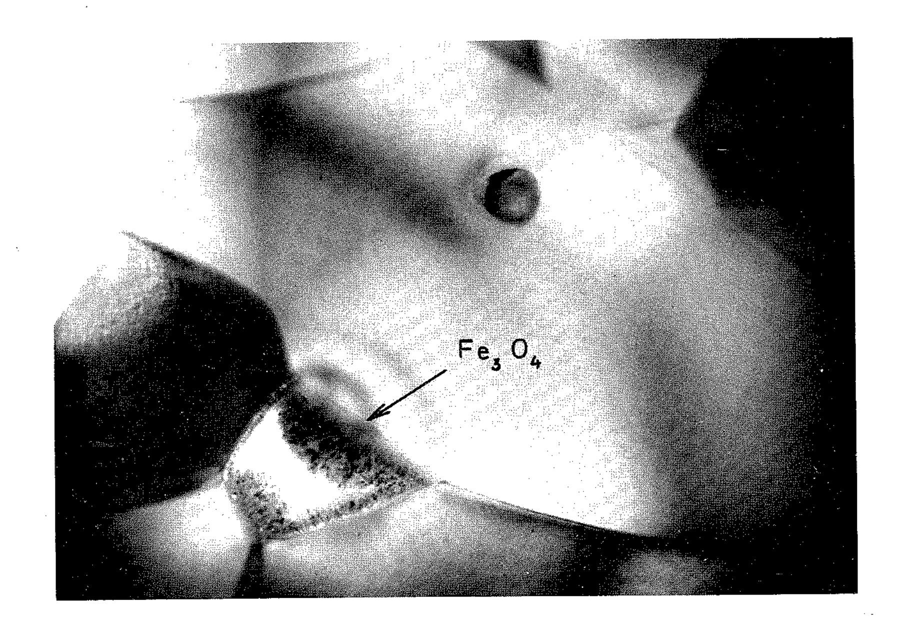
Fig. 2. — Diagramme d'équilibre BaO-Fe_2O_3 au voisinage de la composition BaO-6 Fe_2O_3. En traits pointillés, diagramme obtenu par examens micrographiques d'échantillons trempés à l'eau, après un traitement thermique de 3 h dans l'oxygène. Une partie du diagramme de Van Hook [1] est représentée en traits continus.

Mais d'autre part, un cristal ne peut croître exagérément dans l'agrégat que si sa croissance n'est pas bloquée par la croissance rapide des cristaux qui lui sont juxtaposés (ce qui sera le cas si ces cristaux sont aussi en présence de phase liquide) ou par la présence

Explication de la planche

Planche I

Fig. 3. — Microphases intra et intergranulaires dans un agrégat d'hexaferrite de baryum stœchiométrique recuit 3 h dans O_2 à 1 270°C. Ces microphases ont été révélées après amincissement par bombardement ionique [(2), (3)] sous argon et observation au microscope électronique par transmission. (G × 30 000).



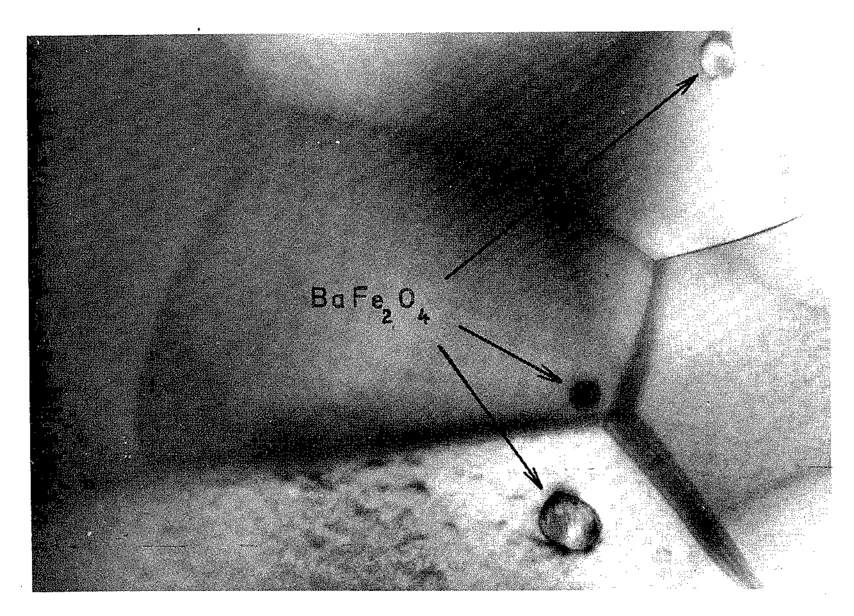
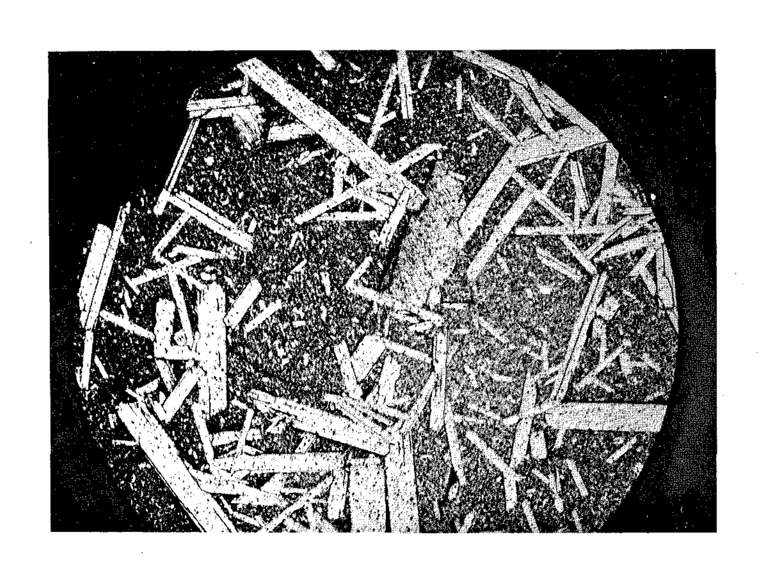
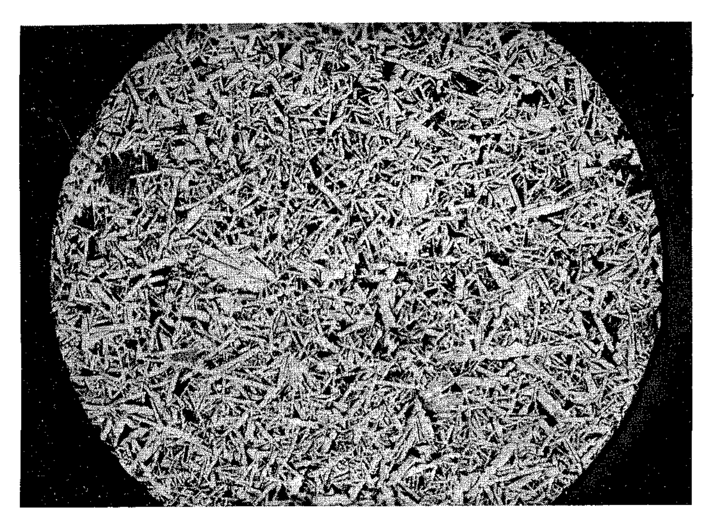


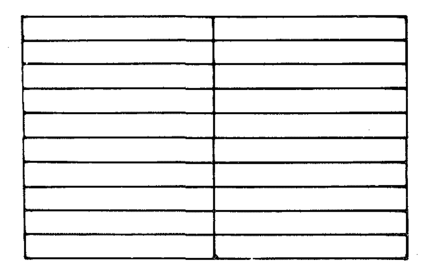
Fig. 3



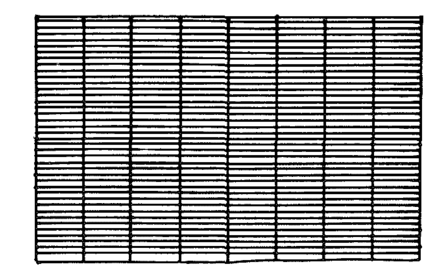


$BaO - 5{,}70\ Fe_2O_3$ 1420° C 30 mn O_2

$BaO - 6\ Fe_2O_3$ 1420° C 30 mn O_2



N



N×15

Fig. 4

de pores ou de la microphase d'oxyde de fer aux joints des cristaux de l'entourage, qui forme, avec la phase liquide, de l'hexaferrite solide suivant la réaction

$$BaFe_2O_4\,(\text{liq.}) + 5\,Fe_2O_3\,(\text{microphases solides}) \rightarrow BaFe_{12}O_{19}\,(\text{sol.}).$$

Par conséquent, le nombre de germes pouvant potentiellement se développer dépend du nombre de configurations constituées d'un cristal surstœchiométrique en baryum, biphasé, auquel est juxtaposé un nombre (C) suffisant de cristaux stœchiométriques.

Le diamètre du germe dépend de la coordinance (C) c'est-à-dire du nombre de cristaux stœchiométriques adjacents (C) dans lesquels il se développe. Il est équivalent à $d_0\sqrt{C}$ (d_0 = diamètre initial moyen des cristaux). La probabilité d'existence d'une configuration germinative de coordinance (C) a été établie en considérant : d'une part les proportions relatives des trois familles de cristaux :

— nombre de cristaux monophasés d'hexaferrite (*b*);

— nombre de cristaux surstœchiométriques en baryum biphasé (hexaferrite + microphases de $BaFe_2O_4$) (*a*);

— nombre de pores ou de cristaux surstœchiométriques en fer biphasé (hexaferrite + microphases Fe_2O_3) [$N - (a + b)$].

obtenues à partir des analyses à la microsonde (*fig.* 1 *a*); et d'autre part une distribution aléatoire des cristaux d'une composition donnée dans l'agrégat (*fig.* 1 *b*).

TABLEAU

Coordinance C	Probabilité de la configuration, $n = 5{,}70$ ($a \equiv 56{,}63\,\%$, $b \equiv 12{,}63\,\%$)	Probabilité de la configuration, $n = 6$ ($a \equiv 35{,}85\,\%$, $b \equiv 18{,}83\,\%$)	Nombre probable de germes N_g (*), $n = 5{,}70$	Nombre probable de germes N_g (*), $n = 6$	
8..........	0,000 000 037	0,000 000 570	$\ll 1$	0,4	$\frac{d_{max}}{d_0} > 2$
7..........	0,000 000 290	0,000 003 000	$\ll 1$	2,4	
6..........	0,000 002 300	0,000 016 000	0,5	14,3	
5..........	0,000 019 000	0,000 085 000	4,9	88	
4..........	0,000 144 000	0,000 500 000	44,9	625	
			$\sum_{C=4}^{C=8} N_g = 50{,}3$	$\sum_{C=4}^{C=8} N_g = 730{,}1$	
3..........	0,001 140 000	0,002 400 000	445	3 734	$\frac{d_{max}}{d_0} < 2$
2..........	0,009 000 000	0,012 700 000	4 680	26 458	
1..........	0,070 000 000	0,067 000 000	54 600	209 370	

(*) Les nombres probables de germes sont déterminés dans le cas d'une distribution aléatoire des cristaux et pour un volume donné de matière.

La relation suivante donne la probabilité de la coordinance C,

$$\Pr(\text{coordinance C}) \simeq ab^C/N^{C+1},$$

le nombre de groupements compacts de C + 1 grains étant égal à N/(C + 1), le nombre de configurations de coordinance C sera à très peu près égal à

$$ab^C/N^{C+1} . N/(C+1) \quad \text{soit} \quad ab^C/(C+1)\,N^C.$$

Nous avons calculé les probabilités des différentes configurations germinatives pour deux compositions (BaO-5,70 Fe_2O_3 et BaO-6 Fe_2O_3) qui appartiennent au domaine de compositions dans lequel la croissance discontinue est observée expérimentalement. Ces probabilités sont regroupées sur le tableau ainsi que les nombres probables de germes obtenues en considérant un volume donné de matière. Si l'on excepte les germes issus des coordinances inférieures à 4 dont les diamètres ne diffèrent pas des plus gros cristaux existant dans les distributions expérimentales courantes, le nombre de germes susceptibles de croître exagérément sera statistiquement 15 fois plus grand pour la composition BaO-6 Fe_2O_3 que pour la composition BaO-5,70 Fe_2O_3. Les photomontages de la figure 4 montrent une correspondance satisfaisante entre l'estimation théorique et l'expérience.

Nous montrerons, dans un prochain travail, que le développement des germes potentiels, n'est possible que si la phase liquide est continuellement présente aux joints des cristaux en cours de croissance, cette condition ne pouvant être réalisée que si, à une température donnée, la composition moyenne de l'agrégat est plus riche en baryum que la composition correspondant à la limite de solubilité du baryum dans l'hexaferrite.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) H. J. Van Hook, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 579.
(2) M. Paulus et F. Reverchon, *J. Phys. Rad.*, 22, suppl. n° 6, 1961, p. 103-107 A.
(3) M. Paulus et F. Reverchon, Publication du C. N. R. S., n° 113, 1962.

Groupe d'Étude
et de Synthèse des Microstructures,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

MÉTALLURGIE. — *Influence de la vitesse de chauffage sur la formation de phases métastables dans un alliage* Al-Cu 4 %. Note (*) de Mme **Anne-Marie Zahra**, MM. **Marc Laffitte**, **Pierre Vigier** et **Michel Wintenberger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par analyse thermique, microscopie électronique et détermination de limite élastique, nous avons montré que, dans un alliage Al-Cu 4 %, la phase θ″ ne peut se développer à partir des zones qu'à des vitesses de chauffage inférieures à 10°C.mn^{-1}. Nous avons également observé une réorganisation des zones au cours du chauffage.

Suivant la température et la durée de revenu effectué après trempe d'une solution solide d'aluminium sursaturée en cuivre, trois phases métastables peuvent se former : au-dessous de 170°C, les zones Guinier-Preston, entre 100 et 220°C environ, la phase θ″ et entre 150 et 450°C environ, la phase θ′. La phase d'équilibre θ (Al_2Cu) ne précipite dans la matrice qu'au-dessous de 300°C et aux joints de grains à plus basse température.

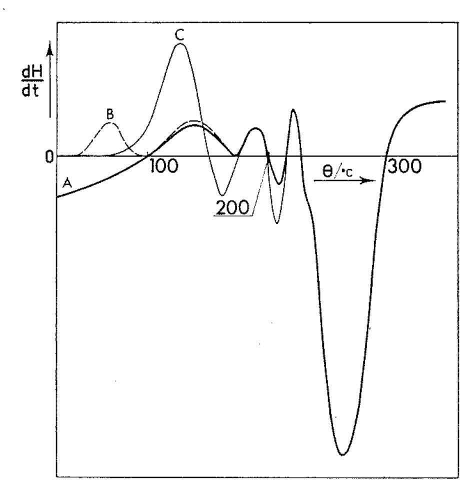


Fig. 1. — Analyse enthalpique différentielle, à 1/3°C.mn^{-1}, des échantillons ayant subi :

courbe A : une trempe de 525 à 0°C;
» B : une trempe et un vieillissement de 4 jours à température ambiante;
» C : une trempe et un vieillissement de 3 ans à température ambiante.

Il existe beaucoup de publications [citées dans (1), par exemple] concernant la décomposition des alliages aluminium-cuivre à température constante. Par contre, les études faites à température croissante avec le temps sont peu nombreuses [(2) à (5)]. Elles se limitent à des vitesses de 0,5 à 3°C.mn^{-1} et décrivent l'évolution des phases dans l'ordre : zones, θ″, θ′, θ.

Pour nos recherches, nous avons utilisé un alliage d'aluminium à 4 % en poids de cuivre préparé à partir d'aluminium purifié. Ses impuretés principales sont le fer (fraction pondérale 20.10^{-6}) et le silicium (15.10^{-6}).

A l'aide d'un microcalorimètre différentiel Tian-Calvet, nous avons effectué des chauffages à 1/6 et 1/3°C.mn^{-1} de 30 à 350°C. Un analyseur thermique « Du Pont de

Nemours » nous a permis de travailler de la température ambiante jusqu'à 550°C, à des vitesses de 2, 5, 10, 20 et 50°C.mn^{-1}.

Quelques enregistrements calorimétriques obtenus à une vitesse de 1/3°C.mn^{-1} sont rassemblés dans la figure 1. La courbe A, par exemple, est relative à un échantillon trempé à partir de 525°C dans de l'eau à 0°C. L'effet initial qui est exothermique indique la formation de zones dès le début du chauffage. La présence de la phase θ″, à laquelle correspond l'effet exothermique au-dessus de 200°C, a été vérifiée au microscope électronique, Après la redissolution de θ″, la phase θ′ précipite en donnant lieu à un important débit thermique.

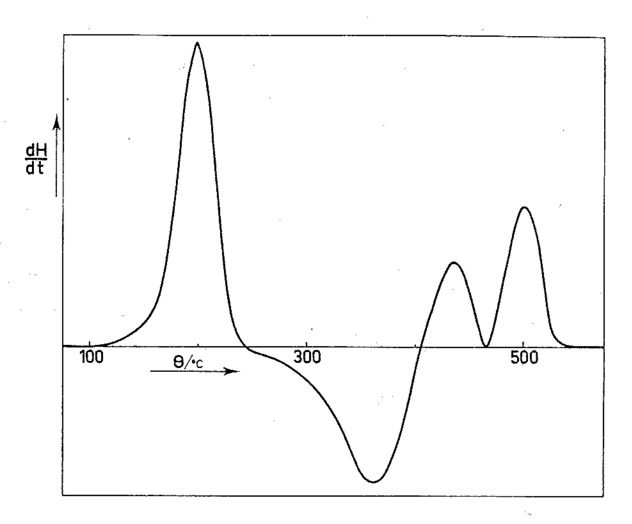


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle, à 20°C.mn^{-1}, d'un échantillon trempé et maintenu pendant 24 h à 100°C.

La figure 2 donne un exemple d'analyse thermique différentielle à 20°C.mn^{-1}, effectuée sur un échantillon trempé et maintenu pendant 24 h à 100°C. Après la réversion des zones (premier effet endothermique), la phase θ′ précipite directement. La phase θ qui se forme à partir de 300°C et pendant la redissolution de θ′ se dissout au-dessus de 460°C (dernier effet endothermique) pour donner une solution solide homogène. Ainsi, les deuxième et troisième accidents thermiques résultent de la superposition de deux effets exothermiques (formation de θ′ et de θ) et d'un effet endothermique (redissolution de θ′).

En partant de l'état trempé ou des zones, nous avons observé un effet endothermique correspondant à la redissolution de θ″ pour les vitesses de chauffage égales ou inférieures à 5°C.mn^{-1}. Pour certains traitements, cet effet est aussi décelable au cours d'un chauffage à 10°C.mn^{-1}.

Parallèlement, nous avons déterminé, à la température ambiante, la limite élastique sur des éprouvettes de traction. Auparavant, celles-ci ont été homogénéisées à 525°C, trempées dans de l'eau glacée et maintenues pendant 100 h à 100°C (afin de former des zones) puis chauffées linéairement à différentes températures. Dans le cas d'une montée rapide, la limite élastique atteint, après un chauffage jusqu'à 230°C, une valeur égale à celle qui a été trouvée aussitôt après la trempe. De plus, en microdiffraction électronique, les traînées caractéristiques des zones ou de θ″ sont absentes. Ceci confirme qu'il y a eu redissolution

totale des zones. Par contre, dans le cas d'un chauffage à petite vitesse, la valeur de la limite élastique ne décroît jamais jusqu'à celle qui a été obtenue pour un alliage complètement réverti.

Une étude systématique de l'évolution des phases aux différentes vitesses utilisées fait apparaître ([6]) que :

— la réversion des zones est d'autant plus complète que la vitesse de chauffage est rapide;

— la phase θ'' ne se forme plus à des vitesses de chauffage qui entraînent une réversion totale des zones. Au-dessus de 10°C.mn^{-1}, le cuivre précipite directement sous forme de θ'. On observe alors l'évolution : zones, solution solide, θ', θ.

Une comparaison des courbes de la figure 1 permet d'estimer la dimension, donc la stabilité des zones formées avant et pendant le chauffage. En général, l'aire de l'effet thermique, qui représente l'énergie absorbée lors de la redissolution des zones, est proportionnelle au nombre d'atomes de cuivre précipité sous forme de zones; l'intervalle de température qui délimite cet effet renseigne sur leur dimension. Ainsi, le décalage entre le premier accident thermique de la courbe B (trempe suivie de quatre jours à la température ambiante) et celui de C (trempe suivie de trois ans à la température ambiante) indique la taille inégale des zones formées lors du vieillissement antérieur.

Les phénomènes après ce premier accident thermique et jusqu'à 200°C, sont complexes, et nous ne savons pas les expliquer clairement. La formation de nouvelles zones, leur croissance et leur redissolution ainsi que la formation de θ'' se superposent sans doute. Cette succession d'accidents thermiques est également observable à des vitesses de chauffage plus élevées et fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) P. Vigier et coll., *Mém. scient. Rev. Métal.*, 69, 1972, p. 51.
([2]) N. Swindells et C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, A, 168, 1938, p. 237.
([3]) G. Borelius et coll., *Ing. Vetensk. Akad. Handl.*, n° 169, 1943, p. 1.
([4]) K. Hirano et H. Iwasaki, *Trans. Jap. Inst. Met.*, 5, 1964, p. 162.
([5]) C. Hanauer et coll., *Mém. scient. Rev. Métal.*, 69, 1972, p. 653.
([6]) Communication aux *Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie*, octobre 1969.

Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie du C. N. R. S.,
26, *rue du* 141e *R. I. A.*,
13003 *Marseille*
et
Aluminium Péchiney,
Centre de Recherches de Voreppe,
B. P. n° 24,
38340 *Voreppe.*

MÉTALLURGIE. — *Cinétique de la précipitation cellulaire dans l'alliage contenant en atome %* 65 Ni-15 Cr-10 Co-10 Nb. Note (*) de MM. **Jean-Paul Houvion, Claude Frantz** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant les résultats des théories récentes de la précipitation cellulaire, nous avons pu montrer par une étude au microscope électronique et par des expériences de diffusion que dans l'alliage Ni-Cr-Co-Nb, la croissance des cellules est contrôlée par la diffusion du niobium aux joints de grains.

Dans une première Note (1), nous avons montré que le processus de germination des précipités d'équilibre Ni_3Nb relève d'un mécanisme cellulaire. Nous nous intéresserons dans cette présente Note au mécanisme de croissance d'une cellule.

Nous avons tout d'abord établi la cinétique globale de la précipitation cellulaire à partir d'examens micrographiques réalisés sur des échantillons soumis à différents temps

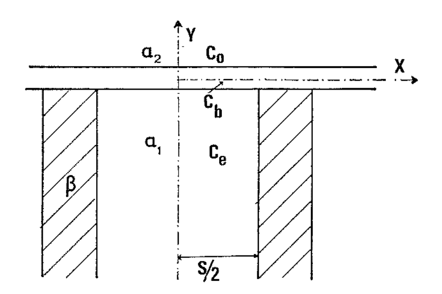


Fig. 1. — Schéma d'une cellule.

de revenu à 700°C. En définissant le taux d'avancement x de la réaction cellulaire par le rapport de la surface des cellules à la surface totale, nous remarquons que la courbe $\log \ln [1/(1-x)] = f(\log t)$ est linéaire et satisfait à la relation de Johnson et Mehl dans laquelle l'exposant n est compris entre 1,3 et 1,5. Cette valeur de n est compatible [(2), (3), (4)] avec un mécanisme de croissance de précipités bidimensionnels contrôlée par la diffusion et correspond de plus à une vitesse de germination décroissante des précipités que nous observons bien expérimentalement. Cette loi de cinétique globale ne permet pas d'effectuer la distinction entre une diffusion en volume ou une diffusion au joint de grain, hypothèse de base des théories de la précipitation cellulaire que nous nous proposons maintenant de vérifier.

En considérant une cellule (*fig.* 1) constituée d'une lamelle de matrice appauvrie en soluté α_1 et d'une lamelle de précipités β croissant dans le grain α_2, Turnbull (5) fut le premier à exprimer la vitesse de croissance par l'expression suivante :

(1)
$$G = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \frac{D_B \lambda}{S^2},$$

C_0 représente la concentration en soluté dans la matrice α_2; C_e la concentration en soluté à l'équilibre dans la matrice appauvrie α_1; λ l'épaisseur du joint de grain que l'on peut estimer égale à 5 Å; S l'espace interlamellaire et D_B la diffusion au joint de grain.

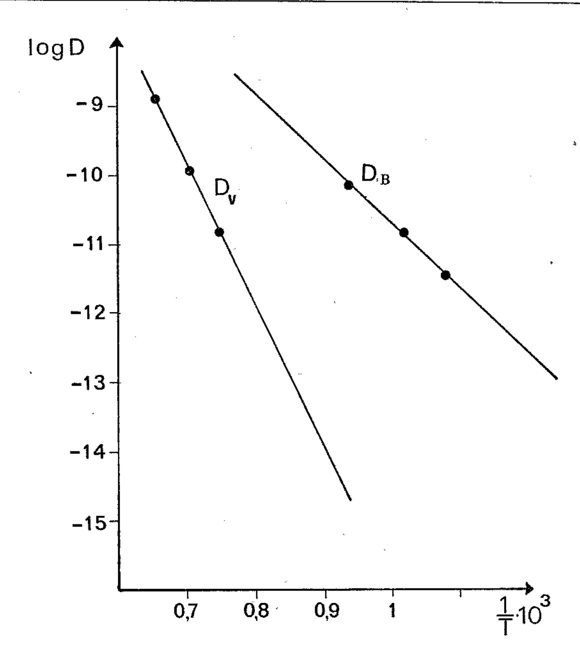


Fig. 2. — Variations en fonction de la température des coefficients de diffusion du niobium, aux joints de grains (D_B) et en volume (D_V).

Aaronson et Liu ([6]), après avoir observé dans les bicristaux Pb-Sn une certaine différence entre les coefficients de diffusion aux joints de grains D_B calculés à l'aide de l'équation (1) et ceux déterminés par la technique des radiotraceurs, proposèrent une modification de la vitesse de croissance :

$$G = \frac{4\lambda D_B}{S^2} \frac{C_\beta - C_e}{C_\beta - C_0}, \tag{2}$$

dans laquelle C_β représente la concentration du soluté à l'équilibre dans les lamelles de précipités β.

Aaronson et Clark ([7]) quant à eux tiennent compte de l'influence d'une précipitation continue (précipités métastables) précédant dans nos alliages la précipitation cellulaire et proposent la relation suivante :

$$G = \frac{4 D_B \lambda}{S^2} \frac{C_\beta - C_e}{C_\beta - C_0} \frac{C_e^{\alpha\beta'} - C_e}{C_0 - C_e}, \tag{3}$$

où $C_e^{\alpha\beta'}$ représente la concentration du soluté dans la matrice α_2 définie par l'équilibre entre la matrice et les précipités métastables β'.

Enfin signalons que Cahn ([8]) en résolvant une équation de diffusion propose :

$$G = A \frac{D_B \lambda}{S^2} \frac{C_{\alpha_1}}{C_b}, \tag{4}$$

C_b représente la concentration du soluté dans le joint de grain en un point de coordonnée x; C_{α_1} la concentration du soluté dans la matrice α_1 au point de coordonnée x. A est un facteur qui prévoit que la fraction ségrégée en fin de réaction cellulaire demeure inférieure à 1.

Il faut donc atteindre D_B à différentes températures de revenu à partir des relations (3) ou (4) qui sont les mieux adaptées à notre problème. Expérimentalement, nous mesurons par microscopie électronique la vitesse de croissance G et la distance interlamellaire S ([9]), mais nous ne pouvons atteindre avec une précision suffisante les termes de concentration locale. Nous sommes dans ces conditions amenés à faire deux simplifications : $(C_\beta - C_e)/(C_\beta - C_0)$ d'une part, $(C^{\alpha\beta'} - C_e)/(C_0 - C_e)$ d'autre part seront pris égaux à l'unité, sachant qu'en fait le premier est très voisin de 1 puisque $C_\beta \gg C_0$ et C_e, alors que le second est inférieur à 1. Ces deux approximations conduiront donc à une estimation de D_B par défaut. L'expression (3) se réduit alors à

$$G = \frac{4\, D_B\, \lambda}{S^2}.$$

La figure 2 représente la courbe de variation en fonction de la température du coefficient D_B et celle du coefficient de diffusion en volume du niobium que nous avons déterminé expérimentalement à la microsonde électronique sur des couples massifs différentiels en utilisant la méthode de Hall. Cette figure montre que le rapport $D_B/D_V = 4\,000$ environ à 700°C. Cette valeur est-elle assez importante pour permettre de conclure que la précipitation cellulaire dans nos alliages est bien régie par un mécanisme de diffusion au joint de grain? Aaronson et Clark ([7]) déduisent une expression pour D_{V_1} dans le cas où la diffusion en volume contrôlerait la réaction cellulaire :

$$D_{V_1} = G.S \frac{C_\beta - C_e}{C_\beta - C_0} \frac{C_e^{\alpha\beta'} - C_e}{C_0 - C_e}.$$

Le rapport D_B/D_{V_1} vaut 50 à 700°C. Nous pouvons donc utiliser le critère suivant : si D_B/D_V est supérieur à 50, la croissance est contrôlée par la diffusion aux joints de grains.

A l'aide de la valeur D_B obtenue par défaut, le rapport que nous déterminons est voisin de 4 000. Il ne fait donc aucun doute que la diffusion aux joints de grains contrôle la croissance des cellules dans ces alliages.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

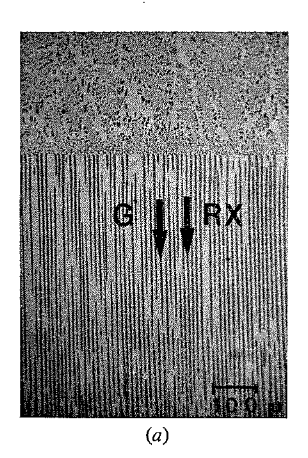
([1]) J. P. Houvion et M. Gantois, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1497.
([2]) J. N. Christian, *The theory of transformation in metals and alloys*, Pergamon Press.
([3]) Humbert *J. Brit. Cer. Soc.*, 11, 1969.
([4]) J. Burke, *The kinetics of phase transformation in metals*, Pergamon Press.
([5]) D. Turnbull, *Acta Met.*, 3, janvier 1955.
([6]) H. I. Aaronson et Liu, *Scripta Met.*, 2, 1968.
([7]) H. I. Aaronson et J. B. Clark, *Acta Met.*, 16, juin 1968.
([8]) J. W. Cahn, *Acta Met.*, 7, janvier 1959.
([9]) J. P. Houvion, *Thèse*, Nancy, juin 1973.

Laboratoire de Métallurgie,
Groupe Génie métallurgique,
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy.*

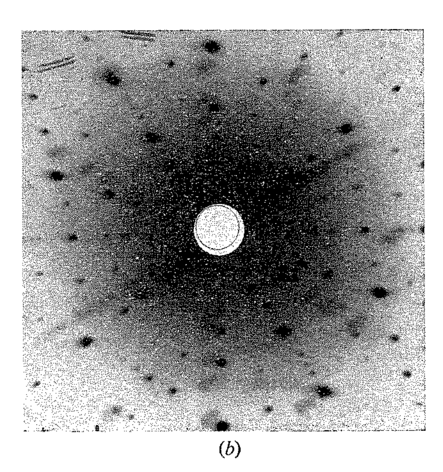
MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Étude de deux orientations mutuelles entre les phases de l'eutectique* MnSb-(Sb, Bi). Note (*) de M. **Roland Bonnet**, Mme **Madeleine Durand-Charre** et **Jean-Claude Marmeggi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour l'eutectique MnSb-(Sb, Bi) les orientations mutuelles précises des deux phases, correspondant aux morphologies fibrée et cellulaire, ont été déterminées par la méthode de Laue en retour. Elles sont discutées au moyen du formalisme des réseaux de coïncidence (réseau 0 de Bollmann).

La solidification dirigée d'alliages eutectiques MnSb-(Sb, Bi) à 4 % de bismuth produit des morphologies différentes (1) suivant les valeurs de la vitesse de solidification V et du gradient de température $\vec{G}$. La matrice ⟨⟨ Sb, Bi ⟩⟩ (phase 1) n'a pas toujours la même direction de croissance, contrairement à la phase MnSb (phase 2) qui comporte toujours la direction de croissance $[0001]^2$.



(*a*)



(*b*)

Fig. 1. — Échantillon fibré : (*a*) micrographie en coupe longitudinale; (*b*) diagramme de Laue en retour, distance cristal-film : 50 mm.

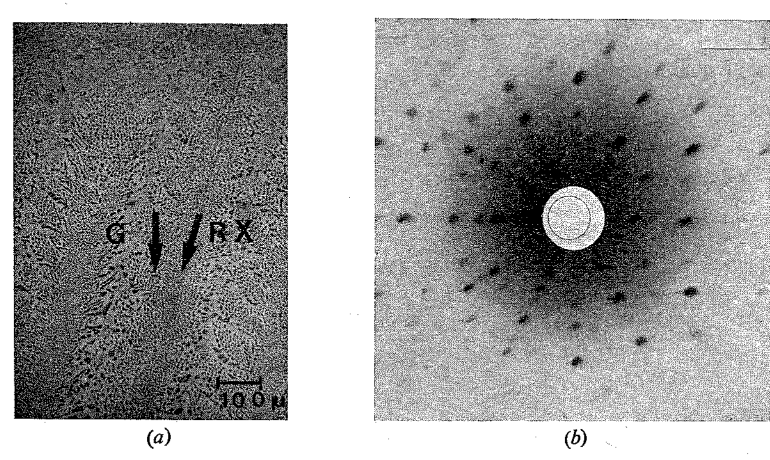
Dans le présent travail les relations d'orientation entre les phases 1 et 2 ont été déterminées par la méthode de Laue en retour et la cohérence géométrique des réseaux cristallins a été discutée au moyen du formalisme du réseau 0 de Bollmann (2).

1. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES ORIENTATIONS MUTUELLES. — Pour la structure fibrée, l'orientation de l'échantillon est telle que le faisceau de rayons X soit approximativement parallèle à l'axe des fibres (*fig.* 1 *a*). L'examen du diagramme de Laue (*fig* 1 *b*) permet de distinguer deux ensembles de taches. Le premier ensemble (noté 1), constitué de taches intenses et à bords nets, présente un axe binaire suivant le faisceau incident : il est attribué à un axe $\langle 11\bar{2}0 \rangle^1$ de la phase 1. Le deuxième ensemble, groupant les taches à bords flous moins lisibles, s'interprète avec un axe sénaire : il est affecté à l'axe $\langle 0001 \rangle^2$ de la phase 2. A partir de ces hypothèses, nous traçons à l'ordinateur les diagrammes théoriques correspondant aux deux phases, et nous portons chacun d'eux en coïncidence

avec l'un des ensembles de taches « ponctualisées » du cliché. La seule concordance possible donne l'orientation mutuelle idéalisée suivante :

(i) $\left\{ \begin{array}{l} (11\bar{2}0)^1 // (0001)^2 \\ [1\bar{1}00]^1 // [10\bar{1}0]^2 \end{array} \right.$ (structure fibrée).

Un examen plus attentif montre que la concordance n'est pas rigoureuse. D'abord les deux ensembles de taches n'ont pas le même centre : par conséquent chaque cristal de la phase 2 a subi une rotation $\vec{R}_{exp}$ par rapport à la position idéalisée (i). $\vec{R}_{exp}$ est précisée à l'aide d'un deuxième cliché, l'axe du faisceau étant perpendiculaire aux fibres. Nous



(a) (b)

Fig. 2. — Échantillon dendritique : (a) micrographie en coupe longitudinale; (b) diagramme de Laue en retour, distance cristal-film : 30 mm.

en déduisons que son module est compris entre 1 et 2°, et que sa direction moyenne se trouve dans le plan commun $(11\bar{2}0)^1 // (0001)^2$; elle varie d'une zone explorée à une autre. De plus, l'étalement des taches 2 montre que, à l'intérieur d'une zone, $\vec{R}_{exp}$ oscille de 15° environ autour de la direction moyenne. La netteté des taches 1 montre de plus que la phase ⟨⟨ Sb, Bi ⟩⟩ conserve la même direction de croissance, tandis que celle des fibres MnSb fluctue légèrement.

Pour l'échantillon dendritique, le faisceau incident est parallèle à l'axe des dendrites (*fig.* 2 *a*). Des clichés effectués dans les mêmes conditions expérimentales montrent que les taches des deux ensembles sont beaucoup plus étalées pour la structure dendritique que pour la structure fibrée. En effet le faisceau de rayons X explore une zone de 1 mm^2 environ, ce qui correspond à plusieurs dendrites; l'étalement et les divisions des taches du cliché 2 *b* peuvent s'expliquer par de très légères désorientations d'une dendrite à l'autre. Les deux ensembles de taches ponctualisées ont le même centre. A l'étalement des taches près, le cliché 2 *b* concorde rigoureusement avec les diagrammes calculés pour les relations

(ii) $\left\{ \begin{array}{l} (0001)^1 // (0001)^2 \\ [10\bar{1}0]^1 // (2\bar{1}\bar{1}0)^2 \end{array} \right.$ (structure cellulaire ou dendritique).

2. Étude de la cohérence des réseaux cristallins des deux phases. — Dans les deux cas, nous discutons d'un point de vue géométrique l'accolement entre les réseaux cristallins des deux phases. La phase Sb est rhomboédrique (3) : sa maille multiple hexagonale a pour paramètres $a = 4{,}308$ Å, $c = 11{,}274$ Å; la maille de la phase MnSb est hexagonale, de paramètres $a' = 4{,}128$ Å et $c' = 5{,}789$ Å (1).

Nous appliquons le formalisme du réseau 0, suivant la méthode de Bonnet (4). Pour chaque relation d'orientation (i) et (ii), nous recherchons une maille M_1 du réseau 1 voisine d'une maille M_2 du réseau 2. L'opérateur linéaire qui transforme M_1 en M_2, noté A, est considéré comme le produit d'une rotation et d'une déformation pure. A partir de l'orientation mutuelle idéalisée, nous cherchons si une rotation $\vec{R}(p, q, r)$ de M_2 par rapport à M_1 peut améliorer la coïncidence entre les deux réseaux.

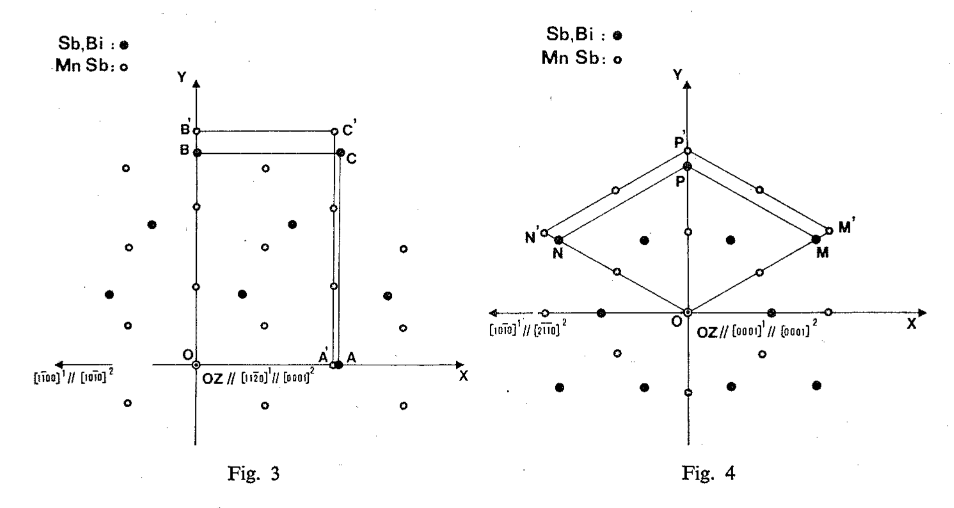


Fig. 3. — Échantillon fibré, nœuds réticulaires proches voisins dans le plan XOY.

Fig. 4. — Échantillon dendritique, nœuds réticulaires proches voisins dans le plan XOY.

Pour l'orientation mutuelle (i), les plans $(11\bar{2}0)^1$ et $(0001)^2$ sont des plans de symétrie communs aux nœuds des réseaux cristallins 1 et 2. Dans ce cas (4), $\mathscr{A}$ ne dépend que de cinq coefficients qui sont calculés par la correspondance entre les nœuds A et A′, B et B′ proches voisins dans le plan XOY (*fig.* 3) et entre la hauteur 4 a de la maille M_1 et celle 3 c' de la maille M_2. $\mathscr{A}$ est alors une déformation pure :

$$\mathscr{A} = \begin{bmatrix} 1+\varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+\varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\varepsilon_3 \end{bmatrix} \qquad \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{a'}{a} - 1 = -0{,}0418, \\ \varepsilon_2 &= \frac{3\,a'}{c} - 1 = +0{,}0984, \\ \varepsilon_3 &= \frac{3\,c'}{4\,a} - 1 = +0{,}078. \end{aligned}$$

Comme ε_1, ε_2, ε_3 n'ont pas tous le même signe [4], certaines rotations $\vec{R}$ entraînent l'apparition de lignes de bonne coïncidence, ou lignes 0, entre les deux réseaux. $\vec{R}$ doit alors s'appuyer sur un hyperboloïde à une nappe dont les axes principaux sont OX, OY, OZ. Son col est ici une ellipse située dans le plan XOY, dont les demi-longueurs d'axes sont 3°37' et 1°03' suivant OX et OY respectivement. Or la direction moyenne de $\vec{R}_{exp}$ est située dans le plan du col. Son amplitude est comprise entre 1 et 2°. Par conséquent l'écart aux amplitudes qui donneraient les lignes 0 ne dépasse pas 2°45' pour les directions voisines de OX, et il peut s'annuler pour les directions voisines de OY.

Pour l'orientation mutuelle (ii), les nœuds des deux réseaux cristallins ont un axe commun [0001] parallèle à OZ, et des plans de symétrie communs passant par OZ. A cause des symétries [4], $\mathscr{A}$ est une déformation pure; dans le repère OXYZ, elle n'a que trois coefficients non nuls, déterminés à partir des proches voisins dans le plan XOY, M et M', N et N', ainsi que par les hauteurs des mailles homologues c et $2c'$. $\mathscr{A}$ s'écrit comme précédemment avec

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{2a'}{a\sqrt{3}} - 1 = 0{,}1064; \qquad \varepsilon_3 = \frac{2c'}{c} - 1 = 0{,}0270.$$

Les signes de ε_1, ε_2, ε_3 sont tous identiques; ceci implique que l'accolement idéalisé (ii) est optimal, en ce sens que toute rotation $\vec{R}$ entraîne une diminution du volume des cellules 0 et corrélativement un accolement géométrique moins bon. Expérimentalement, aucune rotation de M_2 n'est décelable. Ce cas est donc analogue à celui traité numériquement par Bollmann [2] à propos de la cryptoperthite.

Conclusion. — Dans les structures fibrées, l'orientation relative des deux phases est voisine de celle qui produit des lignes 0 de bonne coïncidence; tandis que la matrice ⟨⟨ Sb, Bi ⟩⟩ maintient une orientation de croissance pratiquement fixe, celle des fibres MnSb fluctue légèrement. Dans les structures cellulaires ou dendritiques, les réseaux ont un accolement optimal.

La méthode de Laue fournit des informations sur une zone relativement étendue de l'échantillon, ce qui donne une représentation suggestive de la qualité cristalline.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) M. Durand-Charre et F. Durand, *J. Crystal Growth*, 13/14, 1972, p. 747-750.
(2) W. Bollmann, *Crystals defects and crystalline interfaces*, Springer-Verlag, 1970.
(3) C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, I, Butterworth, London, 1962.
(4) R. Bonnet et F. Durand, *Mater. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 1045.

R. B. et M. D.-C. :
Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., Domaine Universitaire,
38401 *Saint-Martin d'Hères;*
J.-Cl. M. :
Laboratoire des Rayons X, C. N. R. S.,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude hydrodynamique et optique du comportement de l'acide poly-*L*-glutamique en solution aqueuse et dans des mélanges eau-dioxanne.* Note (*) de MM. **Michel Morcellet** et **Claude Loucheux**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement viscosimétrique de l'acide poly-L-glutamique (PLG) a été étudié en solution aqueuse et dans des mélanges eau-dioxanne en fonction du pH. Les résultats obtenus mettent en évidence un comportement différent selon la présence ou l'absence de dioxanne dans la solution. La détermination du paramètre b_0 de Moffitt-Yang confirme l'existence, en solution aqueuse de faible force ionique et aux pH élevés d'une conformation étendue et rigide déjà signalée par certains auteurs [(1) à (4)]. Au faibles pH l'addition de dioxanne aux solutions aqueuses rigidifie la conformation en hélice α droite.

L'échantillon d'acide polyglutamique utilisé pour ces mesures a été fourni par « Pilot chemicals ». Sa masse moléculaire, déterminée dans les conditions standard décrites par Wada (5) est égale à 58 000 pour le polymère sous forme acide.

Les solutions dans les mélanges eau-dioxanne ont été préparées en diluant des solutions aqueuses basiques de polyacide par du dioxanne pur. La composition du mélange solvant obtenu est alors caractérisée par la fraction en volume de dioxanne, et le pH désiré est ajusté par addition d'acide chlorhydrique 0,1 N.

1. Étude viscométrique. — Les résultats suivants sont exprimés en termes de viscosité intrinsèque à la température de 25°C. En milieu aqueux, en présence de NaCl à la concentration de 0,2 M, le comportement de l'acide polyglutamique en fonction du pH est représenté sur la figure 1. Une transition morphologique très nette apparaît à pH 5,5. En présence d'acétate de sodium 0,15 M le comportement du polyacide est tout à fait analogue. Si aux pH élevés, on mesure la viscosité de solutions de PLG en présence de NaCl 5 M, on constate que la valeur mesurée diminue fortement (*fig.* 1).

Si l'on étudie la viscosité de mélanges comportant 2 volumes de solution à 0,2 M NaCl pour 1 volume de dioxanne, les résultats, également représentés sur la figure 1, montrent que la variation de viscosité est inversée par rapport au cas précédent. La transition morphologique a lieu à pH voisin de 5,9. Ce comportement est en bon accord avec les résultats de Doty et coll. (6).

A pH constant nous avons étudié la viscosité du PLG en solution aqueuse 0,2 M NaCl comportant des pourcentages variables de dioxanne. Les résultats sont représentés sur la figure 2. Nous voyons qu'aucune discontinuité n'apparaît. Ces courbes montrent que pour une composition de 19 % en volume la transition doit se faire sans variation de viscosité intrinsèque, ce que l'on peut voir sur la figure 3.

2. Étude par dispersion du pouvoir optique rotatoire. — L'étude par dispersion du pouvoir optique rotatoire permet de préciser les différentes conformations qui interviennent dans les transitions précédentes, par la mesure du paramètre b_0 de Moffitt-Yang (7). Le tableau résume les valeurs obtenues dans des conditions expérimentales identiques aux précédentes.

Exprimés en termes de coefficients A_{193} et A_{225} ces résultats se placent bien sur la droite de Shechter et Blout ([8]), à l'exception de ceux obtenus dans NaCl 0,2 M à pH 7,3, c'est-à-dire pour les solutions aqueuses de PLG ionisé, à faible force ionique.

TABLEAU I

	NaCl 0,2 M pH 4,5	NaCl 0,2 M pH 7,3	NaCl 0,2 M/dioxanne pH 5	NaCl 0,2 M/dioxanne pH 7,3
b_0	—600°	+80°	—485°	+20°

3. DISCUSSION. — En présence de dioxanne, l'ensemble des résultats confirme le passage de la conformation hélice α droite à la conformation chaîne statistique lorsqu'on ionise le polyacide. La valeur de $-485°$ pour b_0 à pH 5 qui apparaît faible est probablement

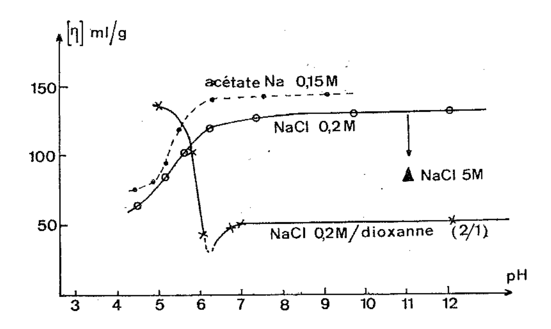


Fig. 1. — Viscosité intrinsèque du PLG en fonction du pH dans trois cas :
○ eau + NaCl 0,2 M;
● eau + CH_3CO_2Na 0,15 M;
× eau + NaCl 0,2 M/dioxanne (2/1 en volumes).

due au fait que le λ_0 de l'équation de Moffitt-Yang n'est pas connu pour les mélanges eau-dioxanne.

En solution aqueuse de faible force ionique, la valeur de b_0 indique très clairement une conformation en hélice α droite aux bas pH. Lorsque le PLG s'ionise, la viscosité croît et l'effet des interactions coulombiennes entre charges de même signe impose une conformation étendue à la macromolécule. La viscosité de cette conformation est du même ordre de grandeur que celle de l'hélice α droite en présence de dioxanne.

Une telle conformation a été mise en évidence par Tiffany et Krimm [([1]) à ([4])] par des études de dichroïsme circulaire. D'après ces auteurs, cette conformation serait identique à celle de la polyproline II. La valeur de $b_0 = +80°$ semble d'ailleurs peu compatible avec une chaîne statistique, et dans ce cas l'équation de Shechter-Blout n'est pas vérifiée.

Donc en solution purement aqueuse, à faible force ionique, on passe de l'hélice α droite à une conformation étendue et rigide en ionisant le polyacide. Aux pH élevés, si on augmente la force ionique, la viscosité diminue très fortement car on diminue beaucoup l'interaction entre charges. On ne retombe cependant pas à la valeur obtenue pour une chaîne statistique dans le mélange eau-dioxanne au même pH (*fig.* 1).

Aux bas pH la viscosité correspondant à l'hélice α droite dans NaCl 0,2 M ou CH_3CO_2Na 0,15 M est très inférieure à celle de l'hélice α droite obtenue en présence de dioxanne. Cette différence peut être expliquée par le fait que le dioxanne stabilise et rigidifie le polyacide non ionisé en s'adsorbant préférentiellement à sa surface. Cette hypothèse

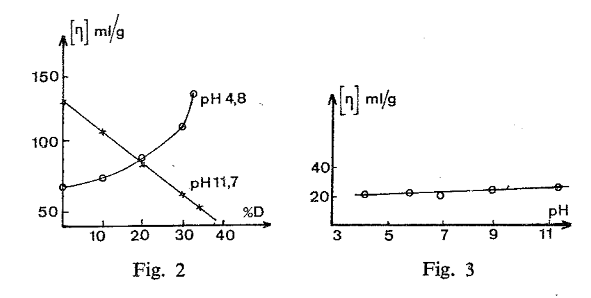


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Viscosité intrinsèque n pH constant de solutions de PLG dans des mélanges (eau + NaCl 0,2 M)/dioxanne à teneurs variables en dioxanne.

Fig. 3. — Viscosités intrinsèques de solutions de PLG en fonction du pH dans un mélange (eau + NaCl 0,2 M)/dioxanne à 19 % de dioxanne (échantillon de masse moléculaire plus faible).

explique le fait que le pH de la transition soit plus élevé en présence de dioxanne. En l'absence de dioxanne, ou en présence d'une faible quantité de ce solvant, l'acide polyglutamique non ionisé se présente comme une chaîne souple formée de segments en hélice α droite. Cette manière de voir est confirmée par l'expérience réalisée avec 19 % de dioxanne (*fig.* 2) : lorsque l'on fait varier le pH, on passe d'une chaîne statistique à une chaîne souple formée de segments α hélicoidaux, pratiquement sans variation de viscosité.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) M. L. Tiffany et S. Krimm, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1379.
(2) M. L. Tiffany et S. Krimm, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1770.
(3) M. L. Tiffany et S. Krimm, *Biopolymers*, 8, 1969, p. 347.
(4) M. L. Tiffany et S. Krimm, *Biopolymers*, 12, 1972, p. 575.
(5) A. Wada, *Molec. Phys.*, 3, 1960, p. 409.
(6) P. Doty, A. Wada, J. T. Yang et E. R. Blout, *J. Polhmer. Sci.*, 23, 1957, p. 851.
(7) W. Moffitt, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 42, 1956, p. 736; *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 467.
(8) E. Shechter et E. R. Blout, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 51, 1964, p. 695 et 794

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et polymérisation de l'isopropylthiiranne racémique.* Note (*) de MM. **Philippe Dumas**, **Nicolas Spassky** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Georges Champetier.

La préparation de l'isopropylthiiranne racémique a été réalisée. La polymérisation par des systèmes d'amorçage stéréospécifiques permet d'obtenir des polymères cristallins de points de fusion voisins de 160°C.

La polymérisation des thiirannes a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Dans le cas des thiirannes substitués, l'étude a essentiellement porté sur le méthylthiiranne ou sulfure de propylène. La polymérisation du sulfure de propylène amorcée par les produits d'hydrolyse ou d'alcoolyse des alkylzincs conduit à des polymères cristallins ayant des points de fusion voisins de 53°C ([1]). La polymérisation de l'homologue supérieur, le *t*-butylthiiranne, amorcée par les mêmes systèmes permet d'obtenir des polymères de points de fusion plus élevés. Le monomère racémique a conduit à un polymère racémate (F 205°C), qui est constitué par un nombre égal de macromolécules isotactiques respectivement des types poly R et poly S. La polymérisation de l'énantiomère lévogyre de configuration S a permis d'obtenir un produit optiquement actif de point de fusion égal à 160°C ([2]). Les polymères racémates et optiquement actifs ont des structures cristallines différentes dans le cas du poly-*t*-butylthiiranne ([3]), alors qu'elles sont identiques dans le cas du polyméthylthiiranne ([4]). Il semblait intéressant d'examiner la situation dans le cas de l'isopropylthiiranne, monomère ayant un groupement substituant de taille intermédiaire entre celles du méthyle et du *t*-butyle.

Méthode expérimentale. — Le produit initial de la synthèse de l'isopropylthiiranne est la méthylisopropylcétone, qui peut être bromée sélectivement en solution méthanolique [([5]), ([6])]. La bromocétone obtenue est réduite par du borohydrure de sodium en solution mixte eau-dioxanne-méthanol. Le bromoalcool est ainsi préparé avec un rendement de 85 %, $É_{60}$ 75°C. Ce dernier est versé sur de la potasse en poudre chauffée à 150°, et l'on recueille par distillation l'isopropyloxiranne (Rdt 90 %, $É_{760}$ 76°C). L'oxiranne est mis à réagir pendant 2 jours en solution aqueuse avec du thiocyanate de potassium. On obtient, ainsi avec un rendement de 40 %, l'isopropylthiiranne $É_{760}$ 116°, d_4^{20} 0,986.

$(CH_3)_2CH{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow[\text{méthanol}]{Br_2} (CH_3)_2CH{-}CO{-}CH_2Br \xrightarrow[\text{eau, méthanol, dioxanne}]{NaBH_4} (CH_3)_2CH{-}CHOH{-}CH_2Br$

$\xrightarrow{KOH} (CH_3)_2CH{-}CH{-}CH_2$ (cycle O) $\xrightarrow[\text{eau}]{KCNS} (CH_3)_2CH{-}CH{-}CH_2$ (cycle S)

Le monomère est distillé sur colonne à bande tournante, puis purifié sous vide sur hydrure de calcium et plusieurs films de sodium.

Toutes les polymérisations ont été effectuées sous vide poussé dans des appareils scellés, les réactifs étant introduits à l'aide de joints fragiles.

TABLEAU

Polymérisation de l'isopropylthiiranne racémique

Amorceur	Solvant	Durée de polymérisation (jours)	Rdt (%)	F (°C)
Sodium.................	Masse	11	50	Non
$ZnEt_2$-H_2O (1 : 1) ([a]).....	Toluène ([b])	3	60	157
$ZnEt_2$-MeOH (1 : 2) ([a])...	»	25	70	160
Tartrate de cadmium.....	Masse	150	65	160

([a]) Concentration de l'amorceur : 6 % par rapport au monomère.

([b]) Monomère/solvant = 0,27 (en vol.).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'isopropylthiiranne a été polymérisé par différents systèmes d'amorçage. Les vitesses de polymérisation sont relativement faibles et intermédiaires entre celles du méthylthiiranne et du *t*-butylthiiranne. Le sodium, amorceur anionique, conduit à un polymère amorphe, soluble dans le benzène et le chloroforme et présentant dans le premier solvant une viscosité intrinsèque égale à 0,27. Différents amorceurs stéréospécifiques ont été utilisés, permettant d'obtenir des polymères de hauts points de fusion (tableau). Le système $ZnEt_2$-H_2O (1 : 1) amorce la polymérisation plus rapidement que les systèmes $ZnEt_2$-MeOH (1 : 2) ou le tartrate de cadmium, mais donne des polymères de points de fusion légèrement inférieurs, ce qui pourrait correspondre à une stéréospécificité moins élevée.

Pour tous ces polymères, la valeur obtenue pour le point de fusion (160°C), est intermédiaire, comme on pouvait s'y attendre, entre celles obtenues pour le polysulfure de propylène et le poly-*t*-butylthiiranne racémique. Il faut signaler que tous les polyisopropylthiirannes cristallins obtenus par ces systèmes sont insolubles dans le benzène et le chloroforme à chaud, contrairement aux cas des deux polythiirannes précédents.

Une étude plus complète des polymères de l'isopropylthiiranne nécessitera la synthèse de l'un des énantiomères et sa polymérisation, afin de savoir si ce polymère présente différentes formes cristallines comme le poly-*t*-butylthiiranne ou une forme unique comme le polysulfure de propylène.

(*) Séance du 27 août 1973.

([1]) P. SIGWALT, *Ring-opening polymerization*, ed. by K. C. FRISCH and S. L. REEGEN, M. Dekker, 1969, p. 191.

([2]) P. DUMAS, N. SPASSKY et P. SIGWALT, *Makromol. Chem.*, 156, 1972, p. 55.

([3]) Y. TAKAHASHI et H. TADOKORO, Communication privée.

([4]) H. SAKAKIHARA, Y. TAKAHASHI, H. TADOKORO, P. SIGWALT et N. SPASSKY, *Macromolécules*, 2, 1969, p. 515.

([5]) M. GAUDRY et A. MARQUET, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5611.

([6]) J. P. GUETTE et N. SPASSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4217.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
4, place Jussieu,
75005 Paris.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la formation des cristaux fibreux de polyéthylène.* Note (*) de Mme **Martine Jamet** et M. **Roger Perret**, transmise par M. Georges Champetier.

Pour la première fois des cristaux fibreux ou « shish kebabs » ont été préparés directement sur une grille porte-objet de microscope électronique en soumettant du polyéthylène en poudre à des vapeurs chaudes de solvant dans un appareil à reflux. La morphologie des « shish kebabs » ne proviendrait pas de la croissance épitaxique de lamelles sur un filament central préexistant comme on l'admet généralement.

Le refroidissement lent d'une solution diluée de polyéthylène laisse apparaître des monocristaux lamellaires à l'intérieur desquels les macromolécules adoptent une conformation en chaînes repliées. Il a été montré récemment (1) qu'une agitation mécanique de la solution augmente la vitesse de cristallisation et conduit à la formation de cristaux fibreux. La microscopie électronique révèle que ces fibres consistent en un fin filament central portant à intervalles réguliers de petites lamelles. Ces cristaux à morphologie si particulière, sont connus sous le nom de « shish kebabs ». Dans l'exemple choisi (*fig.* 1), obtenu à partir d'une méthode qui sera décrite ultérieurement, des lamelles de diamètre moyen 2 500 Å sont distantes les unes des autres d'environ 1 000 Å. Les molécules s'orientent de préférence dans une direction parallèle à l'axe de fibre; repliées sur elles-mêmes dans les lamelles elles sont étendues, au moins partiellement, dans le filament central. Il a été suggéré (2) qu'à température suffisamment élevée et sous l'effet du cisaillement de la solution le filament central apparaissait d'abord. Ensuite, au cours du refroidissement, des molécules dissoutes viendraient cristalliser en épitaxie sur ce filament pour donner les excroissances lamellaires caractéristiques des « shish kebabs ».

Si jusqu'ici de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la morphologie et des propriétés des « shish kebabs » la plupart d'entre eux semblent avoir implicitement admis la validité de l'hypothèse d'une cristallisation épitaxique des lamelles. Les difficultés d'interprétation de certains résultats expérimentaux viennent cependant de susciter une sérieuse mise en doute de ce modèle (3).

L'objet de la présente Note est double. D'une part, présenter une méthode simple et originale de fabrication de cristaux fibreux de polyéthylène et, d'autre part, apporter quelques éléments supplémentaires à la compréhension de leur mécanisme de formation.

La préparation des « shish kebabs » relève généralement de la technique suivante (4). Un polyéthylène linéaire est dissous dans du xylène chaud pour former une solution dont la concentration peut atteindre quelques pour-cent. On transfère ensuite cette solution dans un bain thermostaté à la température de cristallisation choisie. Une agitation mécanique vigoureuse provoque la précipitation du polymère sous forme d'un agrégat fibreux qui recouvre l'agitateur. Avant toute observation par microscopie électronique l'échantillon est lavé une ou plusieurs fois dans du xylène pur à la température de cristallisation.

La méthode que nous allons décrire maintenant ne nécessite pas une dissolution préalable totale du polyéthylène dans le solvant, seule la partie superficielle du polymère à l'état solide participera à la formation des « shish kebabs ». Des grains de polyéthylène placés directement sur une grille porte-objet de miscroscope électronique sont soumis à

des vapeurs chaudes de xylène dans un appareil à reflux de type classique. L'ensemble échantillon-grille repose sur un support refroidi par une circulation d'eau. Les vapeurs de solvant se condensent sur les grains en les dissolvant progressivement. Le réglage du débit des vapeurs de solvant permet de contrôler la température du support. Deux polyéthylènes en poudre de masse moléculaire élevée ($M_w \simeq 10^6$) ont été utilisés dans ce travail : « l'Hostalen Gur » de Hoechst et le « Hi-Zex Million » de Mitsui Petrochemical Industries. La microscopie électronique à balayage révèle quelques aspects des premiers stades de formation des « shish kebabs » à partir du polymère solide. La figure 2 *a* montre deux particules de polyéthylène (Hi-Zex Million) d'une centaine de microns de diamètre déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. L'échantillon a été soumis pendant 2 h à des vapeurs de xylène bouillant. Un « voile » de polyéthylène, part du sommet des grains pour rejoindre la grille qu'il recouvre en partie. Les déchirures observées dans le voile sont probablement dues au retrait qui a suivi l'évaporation complète du solvant. Examiné à plus fort grossissement le voile apparaît comme un enchevêtrement de cristaux fibreux (*fig.* 2 *b*). La micrographie de la figure 2 *c* correspond à un état plus avancé de la dissolution des grains individuels de polyéthylène, ici de l' « Hostalen Gur ». Un traitement prolongé dans les vapeurs de xylène, environ 8 h, les a fait disparaître presque complètement. Le réseau fibreux issu du polymère résiduel est constitué de « shish kebabs » comme le montre la figure 2 *d*. L'écoulement irrégulier du solvant à la surface du support de grille rend difficile toute mesure précise de la température. Celle-ci a pu être maintenue au voisinage de 100°C pour l'ensemble des expériences décrites dans cette Note.

Dans de nombreux travaux antérieurs l'agrégat fibreux avant d'être examiné dans le microscope électronique était lavé dans le xylène à la température de cristallisation et aminci par arrachements successifs ou désintégré par les ultrasons. Outre les déformations mécaniques que ces méthodes imposent à l'échantillon, elles modifient profondément l'arrangement mutuel des fibrilles. L'observation de « shish kebabs » préparés directement sur la grille porte-objet offre l'avantage de pouvoir en suivre l'évolution depuis la surface de polymère solide sans qu'interviennent les inévitables perturbations liées au prélèvement de l'échantillon. Il a été vérifié, en préparant des « shish kebabs » avec une poudre de polyéthylène ayant subi une fusion préalable, que la structure initiale du polymère n'est pas à l'origine de la formation des cristaux fibreux. La condensation des vapeurs de toluène, comme celles de xylène, est capable d'initier le développement des « shish kebabs » (*fig.* 3).

Il est surprenant de constater que des « shish kebabs » se développent depuis la surface d'un polyéthylène solide en absence de toute autre source de cisaillement que celle produite par un simple lavage du polymère avec un solvant chaud. Ce résultat semble en

Explication des Planches

Fig. 1. — Cristaux fibreux formés par condensation des vapeurs de xylène bouillant sur du polyéthylène en poudre (Hostalen Gur). Microscopie électronique par transmission.

Fig. 2. — Observation par microscopie électronique à balayage de la formation des « shish kebabs » directement à partir d'une poudre de polyéthylène.

a et b : « Hi-Zex Million » après un traitement de 2 h dans des vapeurs de xylène bouillant.

c et d : « Hostalen Gur » après un traitement de 8 h dans des vapeurs de xylène bouillant.

Fig. 3. — Microscopie électronique de « shish kebabs » de polyéthylène (Hostalen Gur) préparés, après 8 h de traitement, dans des vapeurs de toluène bouillant.

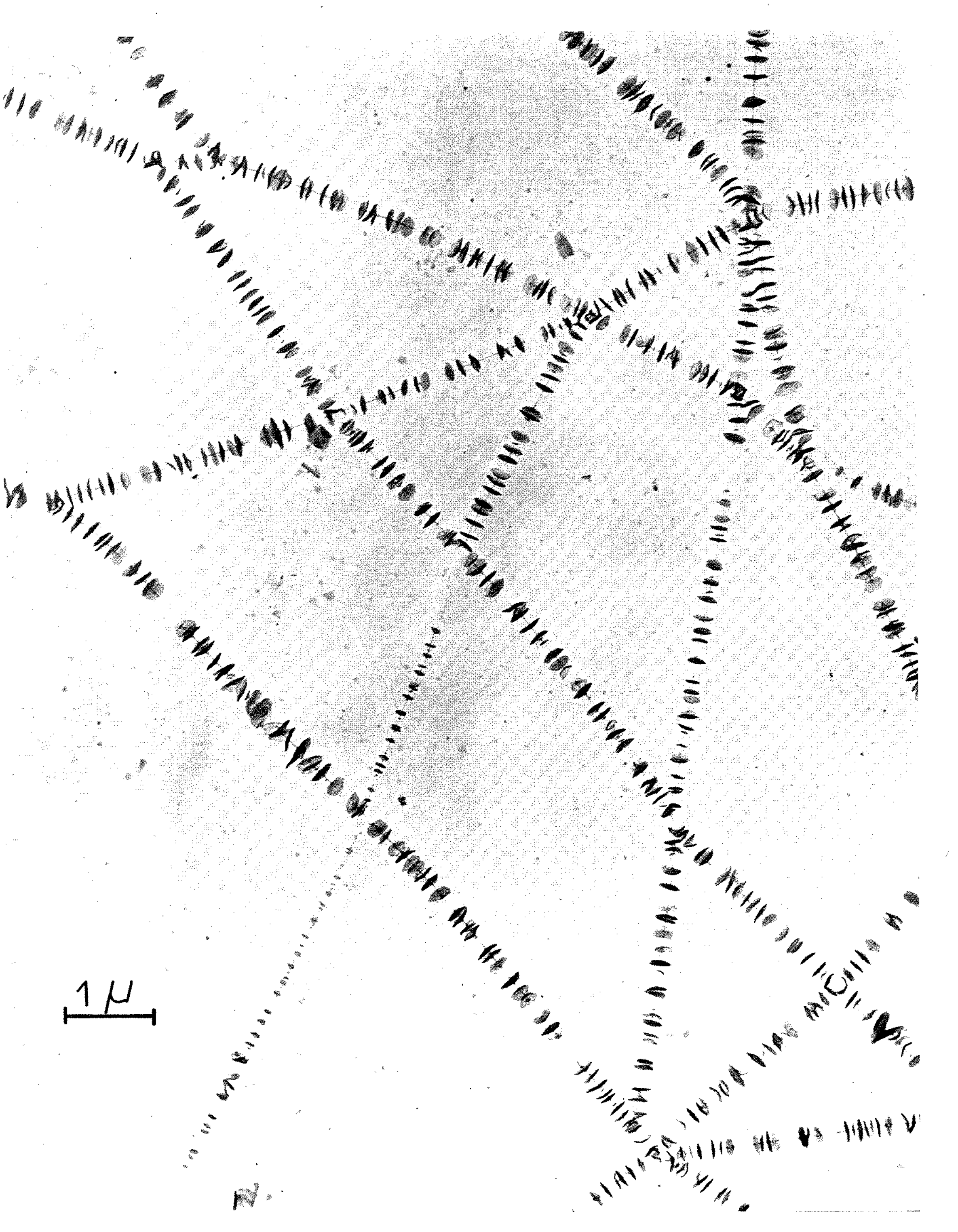


Fig. 1

(*a*)

(*b*)

(*c*)

(*d*)

Fig. 2

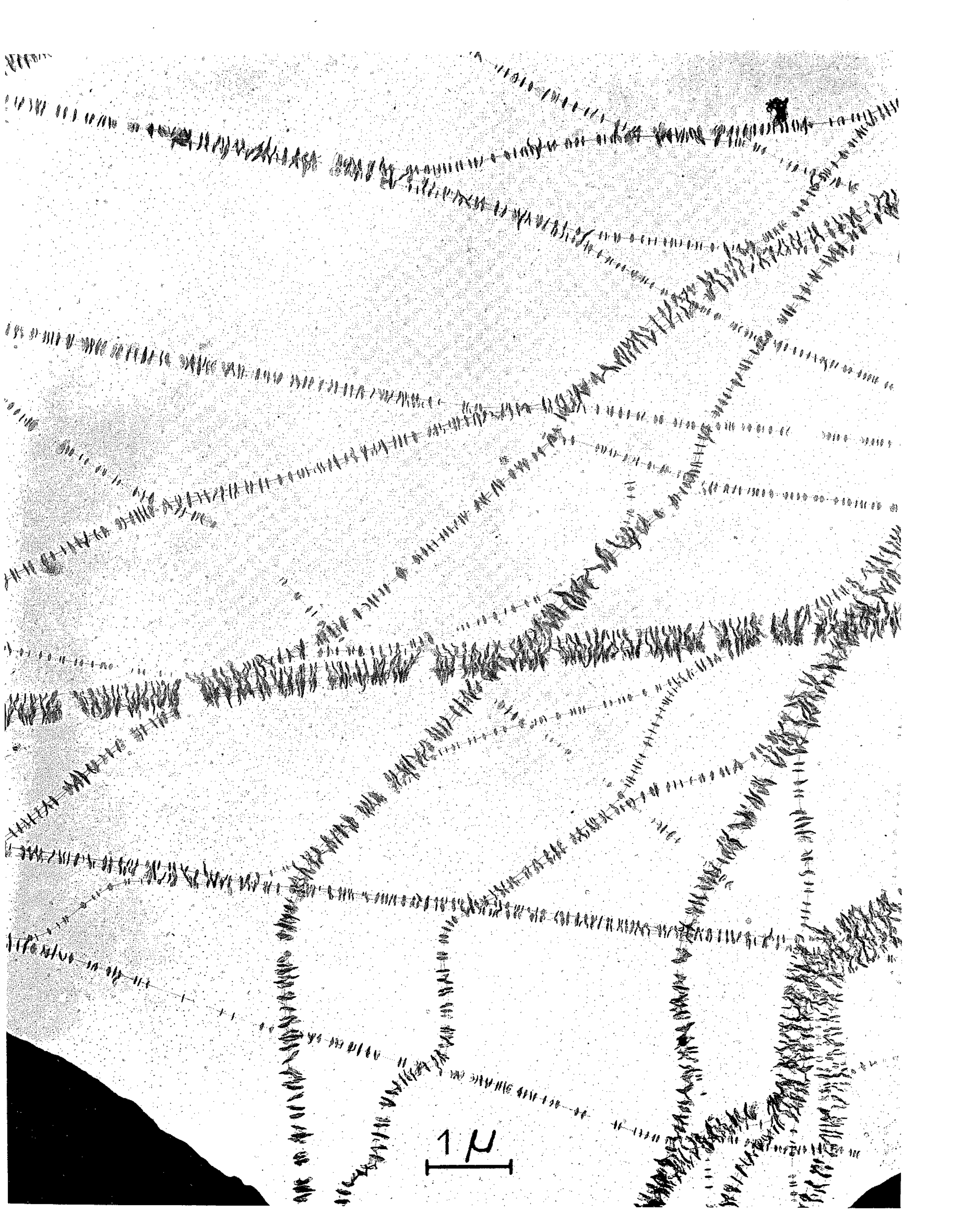
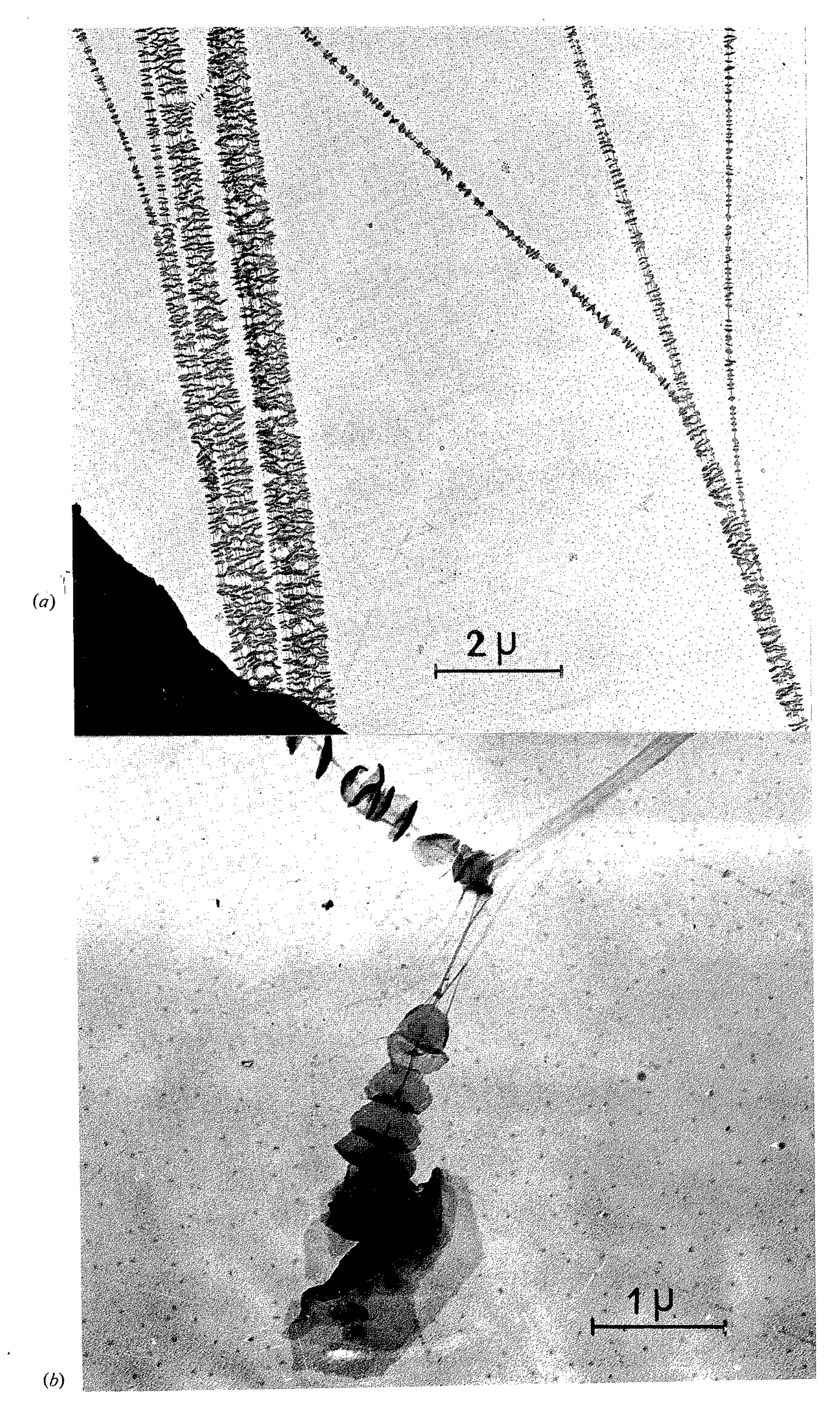


Fig. 3

(a)



(b)

Fig. 4

Fig. 4. — *a et b* ; Formation de « shish kebabs » à partir d'un empilement de monocristaux lamellaires de polyéthylène (Hostalen Gur).

contradiction avec le modèle de recristallisation épitaxique des lamelles qui a recours au champ de force hydrodynamique créé par l'agitation de la solution pour expliquer la formation du filament central. Sans reprendre point par point tous les faits expérimentaux qui s'accordent mal de ce modèle, ce que nous ferons dans un autre article, on peut néanmoins faire remarquer que des lamelles d'une centaine d'angströms d'épaisseur survivent à une extraction dans le xylène de 109°C ([5]) alors que ces cristaux ne sont thermodynamiquement pas stables à cette température.

S'il est bien connu que le lavage des « shish kebabs » par un solvant chaud modifie leur morphologie, on ne soupçonnait pas qu'il puisse en induire la formation.

L'existence d'une corrélation ([5]) entre la distance séparant les lamelles et leur diamètre, bien que vérifiée exclusivement dans le cas des fibres lavées, n'a pourtant pas suscité une remise en question du modèle.

Les observations par microscopie électronique suggèrent un mécanisme très différent de celui admis tacitement. Le flux créé par l'écoulement du solvant à la surface du polyéthylène oriente les chaînes qui cristallisent en colonnes. Chaque colonne est constituée d'un empilement de lamelles reliées les unes aux autres par des molécules liens (tie molécules). Les forces mécaniques appliquées à ces empilements provoquent, en milieu solvant, une séparation des lamelles. Après un réalignement, selon un mécanisme qui reste à préciser, les molécules liens se séparent de la colonne entraînant avec elles une partie des lamelles qu'elles unissaient pour donner naissance aux « shish kebabs » (*fig.* 4 *a*). La figure 4 *b* illustre la proposition de Kawaï ([6]) selon laquelle la déformation d'une pile de lamelles peut conduire à des « shish kebabs ».

Accepter ce processus revient à admettre que le filament central et les lamelles, considérés jusqu'ici comme deux entités distinctes, ne font qu'un. On ne s'étonne donc pas que certains auteurs aient rencontré de réelles difficultés dans leur tentative d'isolement du filament.

A côté d'une remise en question du mécanisme de formation des cristaux fibreux de polyéthylène, cette Note a montré qu'une des techniques habituelles de préparation de l'échantillon : le lavage par du solvant chaud, constituait une source de « shish kebabs ».

La quasi-totalité des observations publiées provient de fibres préalablement lavées; il y a peut-être là une explication à l'absence de corrélation entre la morphologie et les conditions préparatoires des « shish kebabs ».

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) A. J. Pennings et A. M. Keil, *Kolloïd Z. und Z. Polymère*, 205, 1965, p. 160.

([2]) A. J. Pennings, dans *Proceedings of International Conference on crystal growth*, Boston, June 1966, H. S. Peisser, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 389.

([3]) A. J. McHugh et J. M. Schultz, *Kolloïd Z. und Z. Polymère*, 251, 1973, p. 13.

([4]) R. Koningsveld et A. J. Pennings, *Rec. Trav. Chim.*, 83, 1964, p. 552.

([5]) A. J. Pennings, J. M. A. A. Van der Mark et A. M. Kiel, *Kolloïd Z. und Z. Polymère*, 237, 1970, p. 336.

([6]) T. Kawaï, T. Matsumoto, M. Kato et H. Maeda, *Kolloïd Z. und Z. Polymère*, 222, 1968, p. 1.

Kléber-Colombes,
C. E. R. E. T.,
49, *rue Jean-Jaurès,*
95870 *Bezons.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Stabilisation par le coordinat peroxo de l'acide peroxoniobique (V) et du peroxoniobate (V) de tétraméthylammonium.* Note (*) de MM. **Driss Dalila, Tazaïrt Abdelaziz** et **Spinner Bernard,** présentée par M. Georges Champetier.

La présence d'un coordinat peroxo par atome de niobium stabilise l'acide peroxoniobique (V) dimère; la coordinence du métal est égale à 6; les atomes métalliques sont liés par des ponts hydroxyle, les molécules étant liées par des chaînes Nb—O—Nb. L'addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium à cet acide fait précipiter le tétraperoxosel dont les paramètres de la maille quadratique ont été calculés; les huit atomes d'oxygène se répartissent sur un dodécaèdre autour du métal.

1. L'ACIDE PEROXONIOBIQUE. — L'addition d'eau oxygénée à l'hémipentoxyde de niobium (V) a déjà fait l'objet de quelques travaux concluant à la présence d'un pont peroxo $O \leftrightarrow O$ par atome de métal dans un composé de formule $HNbO_4$ [1] ou

$$H-Nb\begin{matrix} \diagup O \\ \\ \diagdown O \leftrightarrow O \end{matrix}$$

[2]. Sathyanarayna et Patel [3] attribuent la formule Nb_2O_7, 4 H_2O au même composé, après une étude par spectrographie infrarouge où l'absorption continue entre 1 000 et 600 cm^{-1} est attribuée à une structure polymérisée. Davantage de précisions n'ont pu être apportées, ce composé étant d'après ces auteurs instable à température ordinaire.

Nous avons repris cette préparation et essayé, à partir d'un composé stable, de déterminer la coordinence du niobium et de proposer un modèle structural. De l'eau oxygénée à 110 volumes est additionnée à froid à de l'hémipentoxyde de niobium (V) rendu préalablement réactif et ayant adsorbé un minimum d'eau (70 %). La réaction est très lente; quand elle est totale, l'addition d'alcool éthylique pur sur le gel formé conduit à une poudre jaune qui n'évolue pas au cours du temps : en effet, dans plusieurs échantillons conservés à température ordinaire, le nombre de coordinat par atome de niobium est égal à 0,98 ± 0,03. La formule stœchiométrique est : Nb_2O_5, 2 O, $x\,H_2O$ ($3{,}6 < x < 4$ correspondant à un pourcentage en Nb_2O_5 égal à 72,49 ± 0,02).

Les analyses thermiques (ATG et ATD) deviennent possibles : deux pics endothermiques, le premier faible (125°C), l'autre plus intense (vers 150°C) précèdent un pic exothermique à 192°C. En effectuant un thermogramme à 5°C/h, on constate un changement de pente qui est visible quels que soient les échantillons observés; il correspond à une perte de poids de 5 %. La deuxième perte de poids est de 22,5 %. Ces pertes sont relatives à l'élimination d'une molécule d'eau d'une part, et à 2 atomes d'oxygène +2 à 3 molécules d'eau. Le pic endothermique à 560°C correspond à la formation de l'hémipentoxyde β [4].

Ce composé étant amorphe aux rayons X, une étude par spectrographie infrarouge est la seule possible pour déterminer sa structure. Le spectre infrarouge présente les bandes remarquables suivantes [20] (en cm^{-1}) : 3 400 (5); 3 175 (5); 1 650 (4); 1 170 (épaulement); 1 055 (6); 865 (8); 825 (épaulement); 723 (5); 552 (10); 525 (8). Les bandes à 3 175, 1 650 et 723 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique, de déformation et de déplacement de la molécule d'eau de cristallisation [3]. L'épaulement à 1 170 cm^{-1} et la bande large à 1 055 cm^{-1} résultent de la vibration de déformation δ (OH)

de groupes hydroxyle liés au métal : des liaisons $Nb\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Nb$ doivent exister [(5), (6), (7)]. La bande large à 1 055 cm^{-1} doit masquer une bande se situant vers 1 020-1 040 cm^{-1} devant exister avec celle, intense, à 525 cm^{-1} signalant la présence de groupes hydroxyle $Nb-O_t-H$ [δ $(Nb-O_t-H)$ et ν $(Nb-O_t-H)$] [(8), (9)]. La bande à 870 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence $\nu (O \leftrightarrow O)$ ou de la vibration de type A_1 de $Nb\langle{}^{O}_{O}|$ (10); elle est de plus proche de H_2O_2 à l'état gazeux (871 cm^{-1}) et exclut l'existence d'ions O_2^{2-} adsorbés qui sont inactifs en infrarouge. Aucune bande n'apparaît dans le domaine 1 000-900 cm^{-1} (ou plus précisément vers 925 cm^{-1}) indiquant l'inexistence de groupes $Nb = O_t$ dans notre composé [(8), (11)]. Par contre, des liaisons $Nb-O-Nb$ en chaînes provoquent des bandes infrarouges vers 550 cm^{-1} (10) et vers 840 cm^{-1} [(8), (12)], bandes que nous retrouvons à 525 cm^{-1} sous forme d'une bande intense, et à 825 cm^{-1} comme un épaulement. Le modèle de structure compatible avec le spectre infrarouge est

conduisant à une coordinence 6 du niobium et impliquant l'existence d'une seule molécule d'eau de cristallisation. La formule $Nb_2O_2 (O \leftrightarrow O)_2 (OH)_2, H_2O$ correspond au thermogramme précédemment décrit : la deuxième perte de poids est celle de la transformation de l'acide anhydre en Nb_2O_5 (22,35 %).

2. Le peroxoniobate de tétraméthylammonium. — L'acide peroxoniobique peut servir de point de départ à la préparation de perorthoniobates alcalins de formule générale $M_3Nb (O \leftrightarrow O)_4$ (M = Na; K; NH_4; Rb; Cs) [(14), (15)]; le sel de potassium est isomorphe de celui de tantale (V) et de chrome (V) dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X (16). Les paramètres du système quadratique varient avec le rayon du cation sauf en ce qui concerne le sel d'ammonium où le paramètre *c* est bien plus important que celui attendu (*c* = 8,56 Å) alors que le paramètre *c* du sel de rubidium (de rayon ionique voisin du cation ammonium) est égal à 8,03 Å. Cette anomalie observée par l'un d'entre nous pouvait être considérée comme l'amorce d'un nouvel édifice structural; il nous a semblé logique d'essayer de préparer un peroxoniobate dont le cation serait bien plus important, en particulier le cation tétraméthylammonium et d'observer si une évolution structurale a lieu.

La préparation de ce composé s'effectue par addition de nitrométhane à la solution limpide résultant du mélange d'hydroxyde de tétraméthylammonium en excès et d'acide peroxoniobique. Des cristaux se forment après attente sous vide en milieu déshydratant. Les résultats des dosages du niobium et de l'azote conduisent à la formule

$$(N (CH_3)_4)_3 Nb (O \leftrightarrow O)_4,$$

semblable à celle précédemment décrite. Ce sel est anhydre, comme on pouvait s'y attendre.

L'indexation dans le système quadratique conduit aux paramètres :

$$a = 9{,}62 \pm 0{,}03 \text{ Å}, \qquad b = 10{,}42 \pm 0{,}03 \text{ Å}$$

affinés par la méthode des moindres carrés. Les groupes spatiaux compatibles avec les extinctions et le nombre de motifs par maille égal à 2 (densité expérimentale de 1,49 g/cm^3) sont : I 4_2; I $4/m\,m\,m$; I $\bar{4}\,m\,m$; I $4\,m\,2$; I $\bar{4}_2\,m$. Si, comme on peut le penser, ce peroxoniobate est isotype de ceux décrits précédemment, le groupe spatial est I $\bar{4}_2\,m$. La structure des peroxoniobates $M_3Nb(O \leftrightarrow O)_4$ n'est pas modifiée par la présence d'un cation de dimensions bien supérieures aux précédentes; on ne constate qu'une nette augmentation des paramètres de la maille.

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du cation tétraméthylammonium (en cm^{-1}) : 2 980; 1 482; 1 290; 952-945 et 450 ([17]) et celles dues à Nb (O ↔ O) : 880 et 830 cm^{-1} (dédoublement de la vibration de valence O ↔ O) du groupe $\mathrm{Nb}\langle{}^{O}_{O}|$ de symétrie C_{2v} ([10]), 570 et 450 cm^{-1}, bandes que nous avons déjà observées dans le cas du peroxoniobate d'ammonium, résultat de la levée de dégénérescence du groupe NbO_8 (symétrie T_d) en D_{2d}, isomorphe du groupe spatial I $\bar{4}_2\,m$.

La coordinence du niobium est égale à 8, les atomes d'oxygène se plaçant sur un dodécaèdre déformé comme dans le cas de l'anion $Cr(O \leftrightarrow O)_4^{3-}$ [([18]), ([21])], l'entourage du niobium étant exceptionnellement tétraédrique : les coordinats peroxo ont un rayon de l'ordre de 1,70 Å ([19]) d'où un rapport $r_{Nb^{5+}}/r_{O_2^{2-}} = 0{,}412$ et un nombre de coordinence égal à 4.

En conclusion, l'addition d'eau oxygénée à l'hémipentoxyde de niobium (V) stabilise les liaisons $\mathrm{Nb}\langle{}^{OH}_{OH}\rangle\mathrm{Nb}$ signalées par Dartiguenave ([5]) dans l'oxyde de niobium vieilli, les molécules de peroxoacide étant, d'autre part, liées entre elles par des chaînes Nb—O—Nb. L'addition d'une base forte rompt ces liaisons au profit de ponts $\mathrm{Nb}\langle{}^{O}_{O}|$ qui stabilisent la molécule, la coordinence du niobium passant de 6 à 8.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

(1) K. I. Selezneva, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 1292; *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R.*, Dir. Chim. Sci., 1965, p. 1263.

(2) G. Meyer, *Diplôme Études supérieures*, Strasbourg, 1966.

(3) D. N. Sathynarayna et C. C. Patel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 353, 1967, p. 103.

(4) N. Terao, *Japan J. Appl. Phys.*, 4, 1965, p. 8.

(5) M. et Y. Dartiguenave, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1971.

(6) P. Tarte, *Spectro. Chim. Acta*, 13, 1958, p. 107;

(7) P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969.

(8) M. Müller, *Thèse de Doctorat*, Strasbourg, 1971.

(9) D. M. Adams, *Metal Ligand and related vibrations*, Ed. Arnold, Pub., London, 1967.

(10) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5248.

(11) A. Sabatini et I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 204.

(12) B. O. Field et G. J. Hardy, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 11.

(13) J. E. Guerchais, *Thèse de Doctorat*, Strasbourg, 1965.

([14]) C. Balke et R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1905, p. 1637.

([15]) J. E. Guerchais et R. Rohmer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1135; J. E. Guerchais et B. Spinner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1122.

([16]) P. Wilson, *Ark. Chem.*, 15 B, 1962, p. 5.

([17]) G. L. Bottger et A. L. Geddes, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1701.

([18]) R. Stomberg et C. Brossett, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 441.

([19]) R. Stomberg, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1563.

([20]) Les bandes présentent les intensités relatives placées entre parenthèses.

([21]) J. Fischer, A. Veillard et R. weiss, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 24 (4), 1972, p. 317.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur une formule généralisée relative aux énergies des orbitales moléculaires dans la méthode des orbitales moléculaires alternantes. Molécules homonucléaires.* Note (*) de M. **Nikolay Tyutyulkov**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a obtenu une formule générale relative aux énergies des orbitales moléculaires (comprenant la corrélation) des molécules homonucléaires alternantes et paires.

Les effets de corrélation, dont la méthode des orbitales moléculaires alternantes (AMO) rend compte [(1), (2)], jouent un rôle essentiel sur le spectre énergétique des molécules contenant des électrons π [(3), (4)].

Quand les orbitales moléculaires d'une molécule alternante ont une forme analytique, on peut écrire des formules donnant les énergies des orbitales moléculaires, compte tenu des corrections de corrélation pour chaque cas concret [(3), (8)], selon l'approximation de la méthode des AMO. Dans la présente Note, on déduit une formule générale des énergies des orbitales moléculaires par l'approximation des AMO, qui se rapporte aux molécules homonucléaires et paires, dont les atomes donnent un électron au système conjugué, sans utiliser la forme explicite des orbitales moléculaires.

Dans la variante polyparamétrique de la méthode des orbitales moléculaires (9), on peut présenter les orbitales avec des spins α et β sous la forme

$$\psi_{k\alpha} = \sin\theta_k \overset{*}{\sum_p} \overset{*}{C}_p \overset{*}{\varphi}_p + \cos\theta_k \overset{0}{\sum_q} \overset{0}{C}_q \overset{0}{\varphi}_q,$$

$$\psi_{k\beta} = \cos\theta_k \overset{*}{\sum_p} \overset{*}{C}_p \overset{*}{\varphi}_p - \sin\theta_k \overset{0}{\sum_p} \overset{0}{C}_q \overset{0}{\varphi}_q.$$

Les éléments matriciels dans la méthode étendue de Hartree-Fock (10) avec l'approximation PPP (11), ont la forme

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &F^{\sigma}_{pq} = \beta^{\text{core}}_{pq} - P^{\sigma}_{pq}\gamma_{pq}, \qquad \sigma\in\alpha,\ \beta;\\ &F^{\sigma}_{pp\,(qq)} = \alpha_0 - P^{\sigma}_{pp\,(qq)}\gamma_{pp\,(qq)} + \sum_{\rho}\gamma_{p(q)\rho}\sum_{\sigma} P^{\sigma}_{p(q)\rho}.\end{aligned}\right.$$

On ne retient que les intégrales coulombiennes monocentriques $\gamma_{pq} = \delta_{pq}\,\gamma$ et on suppose les conditions suivantes d'autocohérence :

$$(2)\qquad P_{pp} = \begin{cases} \dfrac{1}{2}+\delta, & \sigma=\alpha,\\[2mm] \dfrac{1}{2}-\delta, & \sigma=\beta;\end{cases} \qquad P_{qq} = \begin{cases} \dfrac{1}{2}-\delta, & \sigma=\alpha,\\[2mm] \dfrac{1}{2}+\delta, & \sigma=\beta;\end{cases}$$

les équations séculaires des orbitales avec un spin α deviennent

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} &\sin\theta_k\left(\alpha_0+\frac{1}{2}\gamma+\delta\gamma-\varepsilon_k\right)+\cos\theta_k\sum_{q\neq p}\beta_{pq}\frac{\overset{0}{C}_q}{\overset{*}{C}_p}=0,\\ &\sin\theta_k\sum_{p\neq q}\beta_{qp}\frac{\overset{*}{C}_p}{\overset{0}{C}_q}+\cos\theta_k\left(\alpha_0+\frac{1}{2}\gamma-\delta\gamma-\varepsilon_k\right)=0.\end{aligned}\right.$$

(Dans les équations des orbitales avec un spin β, le signe devant δ change). Si $\delta = 0$ et $\sin\theta_k = \cos\theta_k$, les équations (3) prennent la forme ordinaire des équations de Hartree-Fock :

$$(4)\quad \begin{cases} \left(\alpha_0+\dfrac{1}{2}\gamma-\varepsilon_k\right)+\sum\limits_{q\neq p}\beta_{pq}\dfrac{\overset{0}{C}_q}{\overset{*}{C}_p}=0,\\[2ex] \sum\limits_{p\neq q}\beta_{qp}\dfrac{\overset{*}{C}_p}{\overset{0}{C}_q}+\left(\alpha_0+\dfrac{1}{2}\gamma-\varepsilon_k\right)=0,\end{cases}$$

où ε_k sont les énergies monoélectroniques des orbitales moléculaires.

De (3) et (4) nous tirons les équations séculaires :

$$(5)\quad \begin{cases} \sin\theta_k(\gamma\delta-E_k)+\cos\theta_k\,.\,e_k=0,\\ \sin\theta_k\,.\,e_k-\cos\theta_k(\gamma\delta+E_k)=0,\end{cases}$$

où

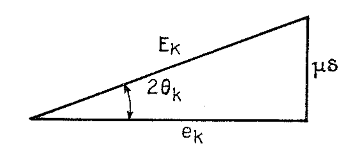
$$E_k=\varepsilon_k-\alpha_0-\frac{1}{2}\gamma,\qquad e_k=\varepsilon_k-\alpha_0-\frac{1}{2}\gamma.$$

La résolution de (5) est élémentaire et amène jusqu'à l'expression suivante de l'énergie des orbitales moléculaires (identique pour les orbitales des spin α et β) :

$$(6)\qquad E_k=\pm(\gamma^2\delta^2+e_k^2)^{1/2}.$$

En reportant (6) dans (5), on obtient l'expression

$$\cos 2\theta_k=\gamma\delta\,E_k^{-1/2}=\gamma\delta(\gamma^2\delta^2+e_k^2)^{-1/2}.$$



Par les relations

$$\sum_k\sin^2\theta_k\left(\sum_p\overset{*}{C}{}^2_{kp}+\sum_q\overset{0}{C}{}^2_{kp}\right)=N\left(\frac{1}{2}+\delta\right)=\sum_k\sin^2\theta_k,$$

$$\sum_k\cos^2\theta_k\left(\sum_p\overset{*}{C}{}^2_{kp}+\sum_q\overset{0}{C}{}^2_{kq}\right)=N\left(\frac{1}{2}-\delta\right)=\sum_k\cos^2\theta_k$$

nous recevons une équation, d'où on peut déterminer le paramètre :

$$\sum_k\cos 2\theta_k=2\delta N=\sum_k\delta\gamma(\gamma^2\delta^2+e_k^2)^{-1/2}.$$

Les résultats ainsi obtenus peuvent être généralisés pour une vaste classe de molécules, ce qui sera montré dans une prochaine publication.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1509.
(2) P. O. Löwdin, *Symposium on Molecular Physics* (Maruzen, Tokio), 1953, p. 13.
(3) I. A. Misurkin et A. A. Ovchinnikov, *Teor. i Experim. Khim.* (U. S. S. R.), 3, 1967, p. 431; 4, 1968, p. 3.
(4) N. A. Popov, *Zh. Strukt. Khim.* (U. S. S. R.), 10, 1969, p. 530.
(5) B. Johansson et K.-F. Berrgren, *Phys. Rev.*, 181, 1969, p. 855.
(6) H. Fukutome, *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto), 40, 1968, p. 998 et 1227.
(7) C. Tric, *J. Polymer Sci*, Part C, n° 29, 1970, p. 119.
(8) J. Paldus et J. Čizek, *J. Polymer Sci.*, Part C, n° 29, 1970, p. 199.
(9) J. de Heer, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2080.
(10) P.O. Löwdin, *J. Appl. Phys.*, 33, Suppl. 1, 1962, p. 251.
(11) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375; R. Pariser et R. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.

Institut de Chimie organique,
Académie des Sciences de Bulgarie,
Sofia 13, *Bulgarie.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale de l'acide méthylène bis-*(N-*pyrrolidone*-2, *carboxylique*-5). Note (*) de MM. **François Baert, Vincent Warin** et **Michel Lobry,** présentée par M. Jean Wyart.

L'acide méthylène bis-(N-pyrrolidone-2, carboxylique-5) de type méso, solvaté par l'acide acétique cristallise dans le groupe P *b c a*.

L'étude de cette forme par diffraction X a été effectuée par application des méthodes directes. Les résultats sont obtenus avec un facteur R = 0,07.

La polymérisation des acides méthylène bis-(N-pyrrolidone-2, carboxylique-5) ou acides MBPC donne des polymères de différentes stabilités. Ceux obtenus à partir de l'acide racémique sont très stables tandis que ceux obtenus à partir des acides actifs sont beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse ([1]). L'étude des structures des unités de base (acide MBPC sous ses différentes formes) pourraient donner des indications quant à la stabilité des polymères [([2]), ([3])].

Les substances nous sont fournies par le laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Université de Lille I.

La forme de l'acide MBPC (formule brute $C_{11}H_{14}O_6N_2$) cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe P *b c a*.

Les paramètres de la maille élémentaire déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de cristal tournant sont :

$$a = 14{,}51\ \text{Å}, \qquad b = 17{,}11\ \text{Å}, \qquad c = 9{,}79\ \text{Å},$$

$$V = 2430\ \text{Å}^3, \qquad d_{\text{mes}} = 1{,}45, \qquad d_{\text{calc}} = 1{,}475, \quad Z = 8.$$

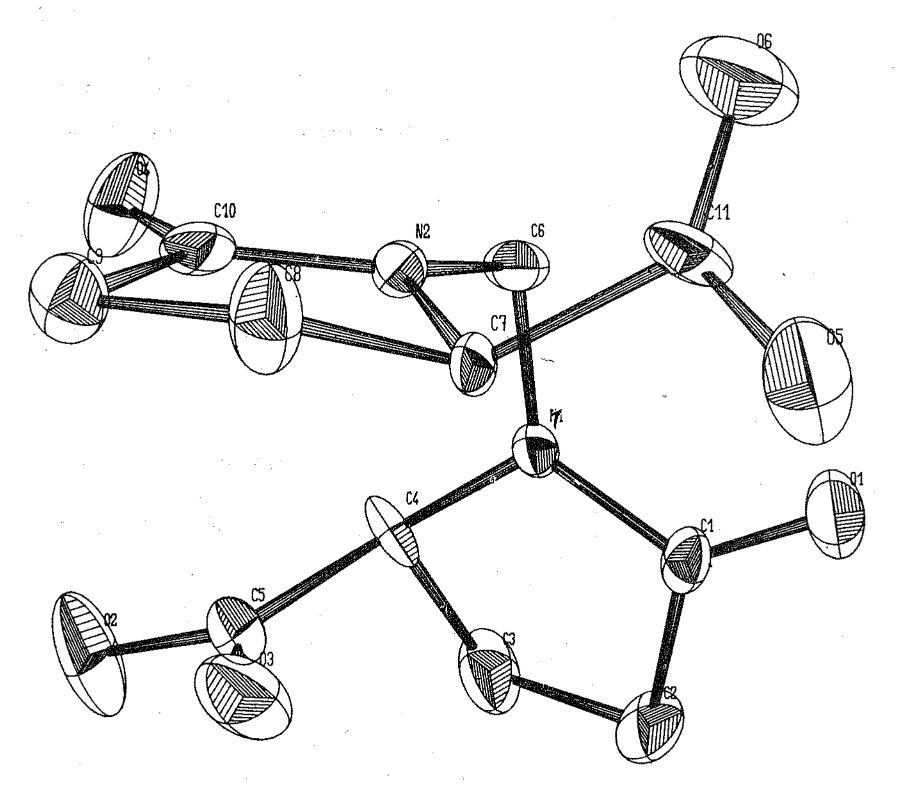
TABLEAU I

Acide MBPC type méso

Coordonnées (× 10[4]), *coefficients d'agitation thermique anisotrope* (× 10[4])

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C_1	4 791	4 359	3 489	13	16	42	— 5	+ 2	— 7
C_2	4 596	4 947	2 394	24	23	67	— 3	7	19
C_3	3 709	5 356	2 902	22	24	95	2	— 14	+ 15
C_4	3 252	4 730	3 812	15	18	56	1	— 20	— 1
C_5	2 587	4 258	2 954	16	28	47	— 1	— 9	— 7
C_6	3 962	3 717	5 428	22	18	30	— 6	— 4	6
C_7	3 934	2 413	4 142	6	21	25	2	1	— 3
C_8	3 193	1 748	4 136	18	22	75	— 5	— 1	— 15
C_9	2 281	2 173	4 453	23	18	52	— 5	— 1	— 11
C_{10}	2 603	2 921	5 146	24	19	18	— 3	1	— 3
C_{11}	4 847	2 126	4 713	27	22	30	0	— 15	— 2
N_1	4 031	4 269	4 277	10	16	29	2	— 1	— 2
N_2	3 510	2 988	5 039	14	14	23	— 4	— 0	— 4
O_1	5 531	4 023	3 727	16	27	85	1	— 3	6
O_2	1 770	4 619	2 868	21	38	156	12	— 31	— 27
O_3	2 775	3 661	2 364	39	31	57	1	— 16	— 14
O_4	2 095	3 404	5 712	24	23	92	— 3	20	— 19
O_5	5 333	1 778	3 776	26	40	82	6	— 6	— 3
O_6	5 065	2 185	5 885	52	60	55	23	— 4	2

Les intensités diffractées ont été enregistrées photographiquement sur chambre de Weissenberg et mesurées à l'aide d'un densitomètre. Compte tenu de la symétrie, 1 214 réflexions sont mesurées correctement.



Numérotation des atomes et ellipsoïdes d'agitation thermique.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE. — La structure a été déterminée par le programme Multan. Parmi les huit séquences possibles générées par ce programme, deux furent retenues et leur transformée de Fourier calculée.

Les informations obtenues nous ont permis de reconnaître la molécule dans son intégrité.

AFFINEMENT. — L'affinement a été réalisé sur les intensités des 1 214 réflexions par moindres carrés à l'aide du programme Rafmol de Vallino. Le coefficient de reliabilité

$$R = \frac{\Sigma \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\Sigma |F_o|}$$

était alors de 0,18 avec un coefficient d'agitation thermique global de 2,16 $Å^2$. L'affinement des coordonnées des atomes considérés comme indépendants (programme Ranali) en tenant compte des coefficients d'agitation thermique anisotropes abaisse ce facteur à 0,10.

TABLEAU II

Distances interatomiques (en Å)

C (1)—O (1)	1,240	C (6)—N (2)	1,461
C (1)—C (2)	1,495	C (7)—N (2)	1,456
C (1)—N (1)	1,354	C (7)—C (11)	1,522
C (2)—C (3)	1,546	C (7)—C (8)	1,563
C (3)—C (4)	1,548	C (8)—C (9)	1,543
C (4)—C (5)	1,514	C (9)—C (10)	1,523
C (5)—O (2)	1,337	C (10)—O (4)	1,237
C (5)—O (3)	1,205	C (11)—O (6)	1,187
C (6)—N (1)	1,473	C (11)—O (5)	1,305
N (1)—C (4)	1,451	N (2)—C (10)	1,324

Les paramètres thermiques et de positions affinés, figurent dans le tableau I. Les ellipsoïdes d'agitation thermique calculées par le programme ORTEP Johnson ([4]) sont représentées sur la figure. Les ellipsoïdes représentent des surfaces équiprobable de déplacement thermique et contiennent 50 % de la densité de probabilité. Les longueurs de liaisons figurent dans le tableau II.

TABLEAU III

Coordonnées des atomes d'hydrogène (× 10^4)

Atome	*x*	*y*	*z*	Atome	*x*	*y*	*z*
H_1	4 610	3 602	5 625	H_8	4 146	2 610	3 281
H_2	3 597	3 970	6 094	H_9	2 195	2 334	3 437
H_3	2 865	4 963	4 687	H_{10}	1 768	1 948	5 000
H_4	3 292	5 588	2 343	H_{11}	3 353	1 397	5 000
H_5	4 356	5 220	2 578	H_{12}	3 374	1 507	3 125
H_6	3 841	5 698	3 906	H_{13}	6 097	1 695	4 062
H_7	4 512	4 705	1 406	H_{14}	1 296	4 375	2 187

Une première série différence à partir des F observés et des F calculés avec tous les atomes du tableau I a permis d'identifier 8 atomes d'hydrogène sur 14 et d'abaisser le facteur de reliabilité à 0,09. Une seconde série différence a été calculée en introduisant outre les atomes de la maille, les 8 atomes d'hydrogène trouvés précédemment. On peut alors approximativement situer les 6 hydrogènes manquants. Un affinement sur l'ensemble des atomes de la maille mais en laissant fixe la position des atomes d'hydrogène et leur coefficient de température isotrope (égal à celui de l'atome le plus voisin) a donné une valeur de R = 0,07.

La géométrie intramoléculaire de cette structure est essentiellement normale. Dans les cycles pyrrolidone, la longueur des liaisons C_2—C_3, C_3—C_4, C_7—C_8, C_8—C_9 (1,55 Å) ne diffère pas des valeurs habituelles.

Il sera très intéressant de comparer ces différents résultats avec ceux des composés racémique et actif.

(*) Séance du 23 juillet 1973.

(1) B. HOUVENACHEL, *Thèse*, Lille, 1971.
(2) J. B. STARK et A. E. COODBAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4966-4967.
(3) JONES et coll., *Analyt. Chem.*, 25, 1953, p. 1929.
(4) C. K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory, ORTEP-ORNL 3794, 1965.

Laboratoire de Physique du Solide,
Section Rayons X,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline d'une antivitamine K : le* diphtiocol. Note (*) de MM. **Georges Bravic, Jacques Gaultier** et **Christian Hauw,** présentée par M. Jean Wyart.

Le *diphtiocol* (méthylène-bis-3.3′ hydroxy-2 naphtoquinone-1.4) est un anticoagulant de synthèse obtenu par doublement de la molécule de *phtiocol* (méthyl-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4) qui est une vitamine K. Il illustre le principe d'antagonisme pharmacologique par doublement moléculaire. Son antiactivité K est nettement moins marquée que celle de l'antivitamine K naturelle, le *dicoumarol.*

Le produit étudié, synthétisé au laboratoire, a été cristallisé par lente évaporation d'une solution dans le chlorobenzène. Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants :

$$a = 24{,}35 \pm 0{,}01\,\text{Å},\quad b = 4{,}738 \pm 0{,}003\,\text{Å},\quad c = 13{,}950 \pm 0{,}006\,\text{Å},$$

$$\beta = 101{,}7 \pm 0{,}5°.$$

Groupe spatial $C_{2/c}$. Densité calculée : 1,57 pour 4 molécules dans la maille.

Les mesures des intensités des rayons X diffractés ont été réalisées sur diffractomètre trois cercles « Siemens ». La structure de départ a été obtenue par analyse de la fonction de

TABLEAU

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1).........	0,1226 (1)	—0,4022 (5)	0,4371 (2)	15	335	35	23	6	—27
O (1)	0,1422 (1)	—0,4239 (5)	0,5241 (1)	22	609	35	—33	— 2	— 4
C (2).........	0,0729 (1)	—0,5728 (5)	0,3922 (2)	15	306	32	16	11	7
O (2)	0,0522 (1)	—0,7444 (4)	0,4526 (1)	22	451	30	—27	11	28
C (3).........	0,0503 (1)	—0,5676 (5)	0,2957 (2)	13	255	32	14	9	— 6
C (4).........	0,0750 (1)	—0,3859 (5)	0,2304 (2)	13	265	33	17	10	— 4
O (4).........	0,0555 (1)	—0,3860 (4)	0,1427 (1)	18	488	30	—23	8	27
C (5).........	0,1459 (1)	—0,0218 (6)	0,2117 (2)	16	344	51	3	15	15
C (6).........	0,1910 (1)	0,1476 (6)	0,2504 (2)	17	343	70	—12	24	— 4
C (7).........	0,2142 (1)	0,1392 (6)	0,3488 (2)	15	374	80	—26	15	—82
C (8).........	0,1921 (1)	—0,0390 (6)	0,4106 (2)	16	396	53	3	3	—60
C (9).........	0,1463 (1)	—0,2089 (5)	0,3722 (2)	13	298	44	19	8	—31
C (10)........	0,1233 (1)	—0,2019 (5)	0,2726 (2)	12	256	41	18	10	— 8
C (11)........	0,0000 (0)	—0,7430 (7)	0,2500 (0)	15	250	34	0	7	0
H (2).........	0,0642 (14)	—0,6864 (78)	0,5181 (24)	7,7					
H (5).........	0,1285 (11)	—0,0060 (59)	0,1433 (18)	4,5					
H (6).........	0,2060 (12)	0,2740 (68)	0,2091 (21)	5,9					
H (7).........	0,2455 (11)	0,2586 (64)	0,3760 (19)	5,3					
H (8).........	0,2084 (10)	—0,0548 (54)	0,4802 (17)	3,6					
H (11)........	—0,0086 (11)	—0,8525 (60)	0,3072 (18)	5,0					

Patterson ponctualisée et dépourvue du pic origine. L'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques a été arrêté à la valeur R = 0,043 du coefficient de reliabilité (tableau).

Les résultats cristallographiques sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans le cas de l'étude du *phtiocol* [1] tant au point de vue moléculaire :

— distances et angles interatomiques (*fig.* 1);

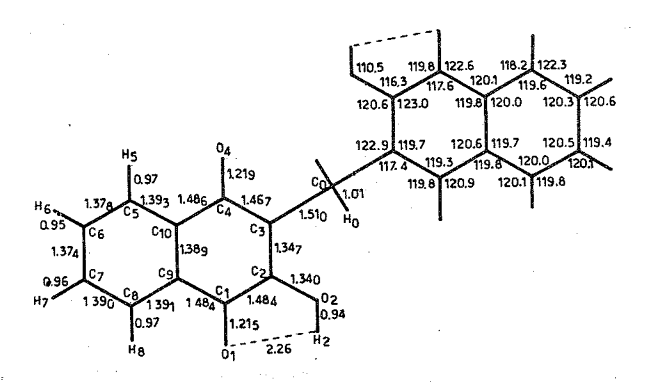


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques.

Fig 2

Fig. 3

Fig. 2. — Recouvrement moléculaire.

Fig. 3. — Le *dicoumarol*

— double chélation O (2)—H (2)...O (1) (*fig.* 4),

que de l'environnement de la molécule :

— superposition des noyaux naphtoquinoniques (*fig.* 2);

— liaisons bifides de l'atome d'hydrogène H (2) assurant en particulier des liaisons intermoléculaires dans la direction Oz.

La comparaison de la molécule de *diphtiocol* à celle de *dicoumarol* [2] fait apparaître les similitudes suivantes :

— symétrie binaire des deux molécules;

— mimétisme de la forme « en toit » du *dicoumarol;*

— possibilité de fixation sur le récepteur biologique par liaisons de type π normales aux enchaînements bicycliques;

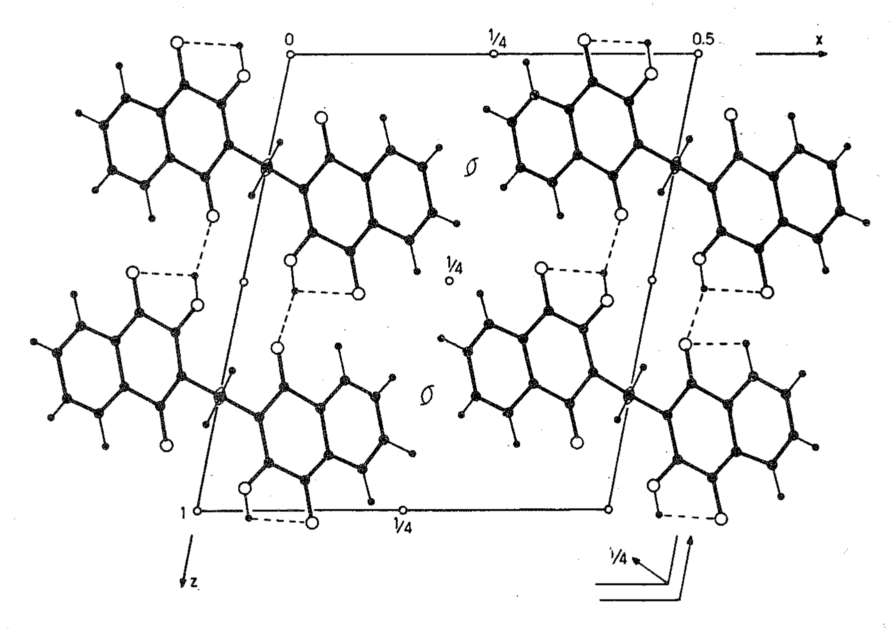


Fig. 4. — Projection de la structure parallèlement à la direction O*y*.

mais aussi une différence essentielle :

– à l'inverse du *dicoumarol*, la molécule de *diphtiocol* n'est pas rigide par chélation (*fig.* 3), chaque partie pouvant s'orienter par rapport à l'autre selon l'environnement. Cette caractéristique pourrait être en rapport avec la différence d'antiactivité K entre les deux produits.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

(1) J. Gaultier et C. Hauw, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 919.
(2) G. Bravic, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1790.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Partage du zinc (II) entre le thiocyanate de potassium et le phénanthrène fondus, à* 195°C. Note (*) de MM. **Michel Billon, Gérard Durand** et **Bernard Trémillon**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude du partage du zinc (II), à 195°C entre deux phases liquides pratiquement immiscibles, le thiocyanate de potassium fondu, d'une part, et le phénanthrène fondu contenant différents coordinats organiques, d'autre part, a été réalisée. Les formules des espèces extraites et les constantes des réactions de partage ont été déterminées.

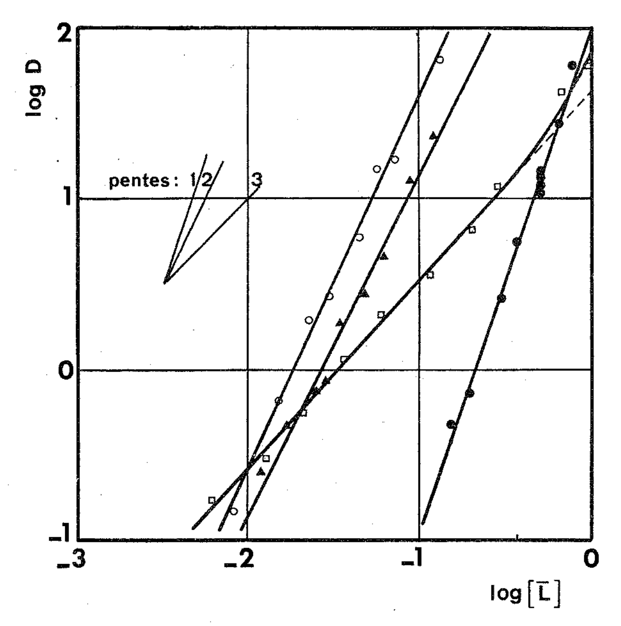
INTRODUCTION. — Les études d'extraction liquide-liquide mettant en jeu un sel fondu se sont développées ces dernières années, en raison de l'intérêt suscité par ce procédé essentiellement dans le domaine de l'énergie nucléaire. L'étude du partage de cations métalliques entre une phase minérale, le thiocyanate de potassium fondu et une autre phase liquide organique, le phénanthrène, permet d'aborder aisément, d'un point de vue technologique ce nouveau type d'extraction.

Le thiocyanate de potassium fondu a déjà fait l'objet d'études électrochimiques en particulier dans notre laboratoire [(1), (2)]; c'est, à 195°C, un milieu non oxydant, totalement ionisé et qui solubilise de nombreux cations métalliques sous l'influence du pouvoir complexant de l'anion thiocyanate. Le phénanthrène fondu possède les propriétés requises pour constituer la phase organique convenable à cette température : thermiquement stable et chimiquement inerte, il possède un point d'ébullition élevé (340°C) et sa tension de vapeur est faible (25 mm de mercure à 195°C). L'étude de la miscibilité réciproque des deux solvants a montré qu'à l'équilibre la concentration du thiocyanate dissous dans le phénanthrène est de l'ordre de 10^{-5} mol kg^{-1}. Inversement, la concentration du phénanthrène dissous dans KSCN reste inférieure à 5.10^{-3} mol kg^{-1}.

Zn (II) dissous dans KSCN n'est pas extrait par le phénanthrène pur. Il faut pour cela ajouter à ce dernier des agents d'extraction qui possèdent des propriétés de coordinats et forment avec l'ion Zn^{2+} des composés solubles en phase organique et non en phase saline. Parmi les agents d'extraction utilisés en extraction liquide-liquide à température ordinaire et susceptibles d'être exploités encore à 195°C, nous avons retenu pour commencer trois dérivés de l'acide phosphorique : l'oxyde de triphénylphosphine, l'oxyde de tri-*n*-octylphosphine et l'hexaméthylphosphotriamide, que nous symboliserons respectivement par TPPO, TOPO et HMPT. Ces trois composés sont utilisés couramment pour extraire des cations métalliques en solution aqueuse, en formant des complexes solubles dans une phase organique. L'extraction réalisée à partir d'une phase sel fondu fait appel à des considérations analogues, comme l'ont montré des travaux réalisés en milieu nitrates alcalins fondus [(3) à (6)]. Nous avons par ailleurs utilisé un coordinat d'un autre type, le bipyridyle-2.2' (symbolisé par « bipy »). Il a déjà été employé au cours d'une étude de partage du cobalt (II) et du nickel (II) à partir de nitrates alcalins fondus (7).

Partie expérimentale. — En maintenant constante, égale à 10^{-3} mol kg^{-1}, la concentration initiale de zinc (II) dans le thiocyanate de potassium, nous avons étudié la variation du coefficient de distribution D en fonction de la concentration de coordinat L dans le phénanthrène.

La formule du composé extrait étant *a priori* de la forme $ZnL_n(SCN)_mK_{m-2}$, une détermination du nombre de cations potassium extraits par ion Zn (II) extrait s'avère au surplus nécessaire pour déterminer complètement l'équilibre de partage.



Variation du coefficient de distribution
en fonction de la concentration d'agent d'extraction en phase organique.
○ TOPO; □ bipy; ▲ HMPT; ● TPPO.

D'un point de vue expérimental, la fusion et l'équilibre du mélange thiocyanate de potassium-phénanthrène en présence de zinc (II) et de coordinat ont été réalisés en tubes, dans une enceinte à 195°C. Après agitation et décantation, en maintenant la température à 195°C, nous avons prélevé une partie de la phase minérale qui, après refroidissement, a été dissoute dans l'eau. Nous avons dosé le zinc (II) en phase aqueuse par absorption atomique et nous en avons déduit la valeur du coefficient de distribution D. Pour déterminer le nombre de cations potassium de l'espèce extraite, nous avons prélevé une partie de la phase phénanthrène que nous avons dissoute dans du tétrachlorure de carbone et dont nous avons réextrait quantitativement Zn (II) et K^+ par une solution aqueuse. Dans aucun des cas nous n'avons décelé de potassium en phase phénanthrène; la molécule extraite en serait donc exempte.

Les variations expérimentales du coefficient de distribution D du zinc (II) en fonction de log $[\overline{L}]$ en phase organique sont représentées sur la figure. On obtient des droites dont

la pente montre qu'en phase organique le zinc (II) est associé soit à deux molécules de coordinat, pour la TOPO et le HMPT, soit à trois molécules pour la TPPO.

En effet, les équilibres de partage peuvent être écrits [en admettant que Zn (II) dissous dans KSCN est sous la forme complexe Zn $(SCN)_4^{2-}$] :

$$\mathrm{Zn(SCN)_4^{2-}} + n\,\mathrm{L} \rightleftarrows \overline{\mathrm{Zn\,L}_n\mathrm{(SCN)_2}} + 2\,\mathrm{SCN^-}$$

(les barres indiquent les espèces en phase organique). En donnant la valeur unité à l'activité de l'ion SCN^- constitutif du solvant minéral, la loi d'action de masse a ainsi pour expression

$$\mathrm{K} = \frac{[\overline{\mathrm{ZnL}_n\mathrm{(SCN)_2}}]}{[\mathrm{Zn(SCN)_4^{2-}}]\,[\overline{\mathrm{L}}]^n}.$$

Par suite :

$$\mathrm{D} = \frac{[\overline{\mathrm{ZnL}_n\mathrm{(SCN)_2}}]}{[\mathrm{Zn(SCN)_4^{2-}}]} = \mathrm{K}\,[\overline{\mathrm{L}}]^n,$$

$$\log \mathrm{D} = \log \mathrm{K} + n \log [\overline{\mathrm{L}}].$$

Les résultats expérimentaux, qui confirment la validité de cette expression (avec $n = 2$ ou 3) permettent de proposer les formules suivantes pour les espèces extraites :

$$\mathrm{Zn(TOPO)_2(SCN)_2}, \quad \mathrm{Zn(HMPT)_2(SCN)_2}, \quad \mathrm{Zn(TPPO)_3(SCN)_2}.$$

Pour les constantes d'équilibre d'extraction les valeurs suivantes sont obtenues :

$$\log \mathrm{K_{TOPO}} = 3{,}80 \pm 0{,}25; \qquad \log \mathrm{K_{TPPO}} = 2{,}0 \pm 0{,}1; \qquad \log \mathrm{K_{HMPT}} = 3{,}20 \pm 0{,}35$$

(toutes les concentrations exprimées en $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$).

En ce qui concerne le bipyridyle-2.2', on constate que la linéarité n'est vérifiée que pour les concentrations de coordinat inférieures à 0,3 $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$, la pente de la droite obtenue dans ce domaine de concentration étant égale à 1. Par conséquent, Zn (II) est alors extrait sous forme de complexe 1-1 : Zn (bipy) $(SCN)_2$ log $K_{bipy} = 1{,}6 \pm 0{,}1$.

Pour des concentrations de coordinat supérieures à 0,3 $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$, nous pouvons envisager l'intervention des complexes 1-2 et 1-3 qui ont déjà été mis en évidence dans l'extraction à partir de solution aqueuse ([8]).

Conclusion. — D'après les valeurs des constantes d'extraction et parmi les dérivés organophosphorés, la TOPO se révèle être le meilleur agent d'extraction du zinc (II) dans le cas présent. Si la différence des pentes observées avec la TOPO et la TPPO paraît surprenante en raison de la similitude de ces composés, on doit noter que les domaines de concentration de coordinat utilisé sont différents. D'autre part, on sait que la délocalisation des électrons des groupements phényle de la TPPO affaiblit la polarisation de la liaison P—O; au contraire, les groupements *n*-octyle de la TOPO exercent sur cette même liaison un effet inductif inverse qui renforce le caractère donneur de l'atome d'oxygène.

La comparaison du pouvoir extracteur de ces deux coordinats est en accord avec l'hypothèse de la formation d'une liaison zinc (II)-oxygène dans les espèces présentes en phase phénanthrène.

(*) Séance du 24 septembre 1973.
(1) G. Metzger, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1963.
(2) A. Eluard et B. Trémillon, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 1967, p. 208.
(3) O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(4) R. Giroud et M. Porthault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2371.
(5) O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 967.
(6) C. Gonnet et M. Porthault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4157.
(7) M. Guillermier, O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1565.
(8) K. Yamasaki et M. Yasuda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1324.

Laboratoire de Chimie analytique et d'Électrochimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Stabilités de complexes du nickel et du cadmium avec la 3-picoline et la 3.5-lutidine.* Note (*) de MM. **Étienne M'Foundou** et **Guy Berthon**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les données de nos études antérieures sur les équilibres électrochimiques des électrodes métal-complexes Ag-3-picoline et Ag-3.5-lutidine [1] sont mises à profit pour obtenir, par concurrence avec l'argent, les constantes de stabilité des complexes du nickel et du cadmium avec les coordinats considérés.

Les résultats sont confrontés à ceux de précédents auteurs, issus de méthodes différentes.

INTRODUCTION. — Nous avons déjà étudié les équilibres électrochimiques de certaines électrodes métal-complexes à argent, en vue de la détermination des constantes de stabilité des complexes qu'engendre ce métal avec la pyridine et divers de ses dérivés de substitution [1].

Il était alors apparu que certaines de ces électrodes étaient susceptibles d'applications à la détermination des constantes de stabilité des complexes d'un second métal, mis en concurrence avec l'argent : nous avions ainsi procédé à l'étude des systèmes Ni-pyridine, Cd-pyridine et Ni-4-picoline [2].

Nous poursuivons ici l'exploitation des propriétés analytiques de ce type d'électrodes, en envisageant maintenant les systèmes Ni-3-picoline, Cd-3-picoline et Ni-3.5-lutidine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les expériences ont été uniformément effectuées à 25°C, température maintenue constante à 0,05°C près.

Les cellules sont constituées par les chaînes :

(1) $$Ag/Ag^+,\ KNO_3\,(0{,}5\,M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2Cl_2-Hg,$$

(2) $$Ag/AgA^+,\ AgA_2^+,\ A,\ M^{+2},\ KNO_3\,(0{,}5\,M)//\underset{(sat)}{KNO_3}//\underset{(sat)}{KCl}/Hg_2Cl_2-Hg,$$

A représentant le coordinat envisagé et M^{+2} le cation concurrent.

Les concentrations en coordinat à l'équilibre en présence des deux métaux (Ag^+ et M^{+2}) ont été obtenues algébriquement au moyen de la relation

(3) $$[A]=\frac{-\beta_1+\sqrt{\beta_1^2-4\,\beta_2\,(1-\exp{(e_1-e_2)}\,F/RT)}}{2\,\beta_2},$$

où β_1 et β_2 représentent les constantes de stabilité du système Ag-A pris comme référence, e_1 et e_2 les tensions réversibles des cellules (1) et (2).

Il n'a pas été tenu compte de l'influence du pH, étant donné la part tout à fait négligeable de coordinat protoné par le solvant, dans les conditions observées.

La molarité globale initiale d'ion Ag^+ a été fixée à 10^{-5} M pour l'ensemble des expériences, c'est-à-dire à une valeur effectivement très faible en regard de celles propres aux coordinats, qui ont varié de 10^{-2} M à 3.10^{-1} M. Le degré de formation de chaque système a donc pu être obtenu par la relation simple

(4) $$\bar{n}=\frac{C_A-[A]}{C_M},$$

C_A et C_M représentant respectivement les concentrations globales de coordinat et d'ion concurrent.

Chaque système a fait l'objet d'au moins trois séries de mesures, utilisant des valeurs différentes de C_M, ce qui nous a permis de faire abstraction, sur les courbes de formation, de certains points manifestement affectés d'erreurs systématiques par trop élevées.

Les expériences ont été exécutées au moyen d'un « Research pH-meter Beckman », équipé d'électrodes « Beckman » à argent et à calomel.

RÉSULTATS. — A titre d'exemples, parmi l'ensemble des séries de mesures faites, le tableau I consigne l'une d'entre elles pour chacun des systèmes; Δe y représente la différence e_1-e_2.

TABLEAU I

Degrés de formation de complexes du cadmium et du nickel (25°C; 0,5 M.KNO_3)

Cd-3-picoline			Ni-3-picoline			Ni-3.5-lutidine		
Δe (mV)	10^2.[A] (mol.dm^{-3})	$\bar{n}$	Δe (mV)	10^2.[A] (mol.dm^{-3})	$\bar{n}$	Δe (mV)	10^2.[A] (mol.dm^{-3})	$\bar{n}$
20,50	0,406	0,120	2,85	0,060	0,056	8,60	0,136	0,147
39,25	0,837	0,230	9,00	0,181	0,164	18,60	0,292	0,302
55,95	1,342	0,319	16,05	0,317	0,258	28,85	0,466	0,401
67,35	1,781	0,423	22,75	0,452	0,348	38,80	0,660	0,508
77,35	2,250	0,516	29,35	0,596	0,427	47,75	0,863	0,606
86,40	2,757	0,597	35,40	0,739	0,501	56,10	1,082	0,691
101,35	3,812	0,738	40,80	0,878	0,571	63,60	1,308	0,768
112,80	4,850	0,872	46,20	1,030	0,628	70,80	1,556	0,829
123,00	5,989	0,966	50,80	1,171	0,686	76,70	1,786	0,893
130,50	6,982	1,092	55,25	1,317	0,735	82,65	2,045	0,935
138,25	8,172	1,147	61,00	1,525	0,805	88,05	2,306	0,972
144,70	9,367	1,207	67,95	1,807	0,876	92,70	2,553	1,011
			73,75	2,071	0,938	97,30	2,821	1,034
			82,60	2,534	1,046	101,35	3,077	1,058
			97,25	3,492	1,203	105,05	3,329	1,080
			110,30	4,603	1,306	108,50	3,580	1,097

Les données $\{ \bar{n}, [A] \}$ ont été exploitées au moyen des méthodes de Scatchard (3) et des moindres carrés (4); les constantes de stabilité ainsi déduites sont rassemblées dans le tableau II, parallèlement à celles obtenues antérieurement par d'autres auteurs [(5) à (8)]

TABLEAU II

Constantes de stabilité des complexes du cadmium et du nickel (25°C; 0,5 M.KNO_3)

Système	log β_1	log β_2	log β_3	Méthode de calcul
Ni-3-picoline	2,01	3,25	3,70	Scatchard
	1,996 ± 0,003	3,22 ± 0,01	3,56 ± 0,14	moindres carrés
	1,97 ± 0,02 (5)	3,21 ± 0,06 (5)	3,9 ± 0,2 (5)	
Cd-3-picoline	1,50	2,32	2,63	Scatchard
	1,52 ± 0,01	2,21 ± 0,08	2,81 ± 0,20	moindres carrés
	1,27 ± 0,05 (6)	2,35 ± 0,07 (6)	-	
	1,41 (7)	2,16 (7)	2,54 (7)	
	1,40 (8)	2,16 (8)	2,50 (8)	
Ni-3.5-lutidine	2,04	3,29	-	Scatchard
	2,033 ± 0,004	3,287 ± 0,006	-	moindres carrés
	2,13 ± 0,01 (5)	3,1 ± 0,1 (5)	4,87 ± 0,07 (5)	

CONCLUSION. — La faible stabilité des complexes étudiés n'autorise pas toujours une bonne précision sur les constantes des espèces d'ordre supérieur ($n = 2$ et surtout $n = 3$); il arrive même que la constante β_3 ne puisse être déterminée (système Ni-3.5-lutidine).

Toutefois, les valeurs ici obtenues recoupent convenablement les données antérieurement établies par de précédents chercheurs, au moyen de techniques différentes; elles comportent, de plus, une meilleure précision.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

(1) E. M'FOUNDOU, K. HOUNGBOSSA et G. BERTHON, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 832.

(2) K. HOUNGBOSSA et G. BERTHON, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1247.

(3) G. SCATCHARD, cité par J. T. EDSALL, G. FELSENFELD, D. S. GOODMAN et F. R. N. GURD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3054.

(4) G. BERTHON et C. LUCA, *Chim. Anal.*, 52, 1970, p. 391.

(5) M. S. SUN et D. G. BREWER, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2729.

(6) J. N. GAUR et V. K. SHARMA, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 55, 1968, p. 249.

(7) A. G. DESAI et M. B. KABADI, *J. Indian Chem. Soc.*, 38, 1961, p. 805.

(8) A. G. DESAI et M. B. KABADI, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1066.

Laboratoire de Thermodynamique chimique et Électrochimie,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86022 Poitiers.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé ternaire oxygéné du manganèse tétravalent :* $Cu_2Mn_3O_8$. Note (*) de M. **André Lecerf**, présentée par M. Georges Chaudron.

La synthèse de $Cu_2Mn_3O_8$ a été effectuée en milieu hydrothermal à 250°C. L'étude réalisée à partir d'un monocristal a montré que $Cu_2Mn_3O_8$ est monoclinique, les groupes spatiaux possibles sont : C 2/*m*, C *m* et C 2. Les paramètres de la maille, qui contient deux groupements formulaires, ont pour valeur :

$a = 9{,}695\,(7)$ Å, $b = 5{,}635\,(3)$ Å, $c = 4{,}912\,(4)$ Å, $\beta = 101°31\,(7)$.

A notre connaissance un seul composé oxygéné contenant du cuivre et du manganèse tétravalent est connu à ce jour, c'est une phase spinelle de formule $CuMg_{0,5}Mn_{1,5}O_4$, préparée par Blasse ([1]), dans laquelle, selon cet auteur, le cuivre est monovalent. Aucun composé résultant de la combinaison des oxydes CuO et MnO_2 ne semble avoir été mis en évidence. L'exposé de la méthode de synthèse et les caractéristiques cristallographiques de $Cu_2Mn_3O_8$, combinaison de ces deux oxydes, font l'objet de cette Note.

$Cu_2Mn_3O_8$ a été élaboré, à température peu élevée, en milieu hydrothermal à partir de : $KMnO_4$; Mn $(NO_3)_2$, 4 H_2O; CuO; Cu $(NO_3)_2$, 3 H_2O et H_2O. Les enceintes réactionnelles utilisées ont été soit des tubes de verre, soit des tubes d'or, puisque ces deux matériaux ne sont pas sensiblement attaqués par la phase liquide très concentrée en ions nitrate. A l'exception de quelques expériences effectuées, à titre de vérification, dans des tubes en or, tous les essais ont été réalisés en tubes scellés de verre. Aucune différence de composition n'est décelée entre les solides synthétisés respectivement dans des tubes en verre et dans des tubes en or (*voir* tableau).

Les systèmes de départ ont été élaborés selon le protocole suivant : on réalise d'abord un mélange intime de $KMnO_4$; Mn $(NO_3)_2$, 4 H_2O; CuO; tel que les rapports molaires $KMnO_4$/Mn $(NO_3)_2$, 4 H_2O = 2/3 et CuO/Mn = 1. Le degré d'oxydation moyen du manganèse au départ est donc égal à 4. A ce mélange, introduit dans le tube, on ajoute de l'eau dans la proportion de 4 H_2O par mole de manganèse. Le tube est ensuite scellé et porté à 160°C pendant 12 h, puis il est ouvert et son contenu homogénéisé, on lui ajoute alors une solution de nitrate de cuivre, saturée à 20°C, dans la proportion de 200 cm^3/mole de manganèse. Le tube est scellé à nouveau et porté à 250°C durant 2 à 30 jours.

L'étude du diagramme de poudre du solide obtenu montre que les phases en présence sont : l'hydroxynitrate $Cu_2\,(OH)_3NO_3$, une très petite quantité de CuO, et le nouveau composé $Cu_2Mn_3O_8$. Un lavage à l'acide sulfurique normal permet d'isoler $Cu_2Mn_3O_8$ pur.

La méthode de préparation décrite ci-dessus conduit à une poudre microcristalline de $Cu_2Mn_3O_8$. Quelques monocristaux de $Cu_2Mn_3O_8$ ont été obtenus en effectuant la synthèse à 300°C et en remplaçant la solution saturée de nitrate de cuivre par un mélange de 120 g de $CuSO_4$ et 160 cm^3 de H_2O : le temps de réaction est de 100 jours.

L'analyse chimique de $Cu_2Mn_3O_8$ a été effectuée de la manière suivante : le solide est dissous dans HCl 6 N puis, en faisant passer un courant de H_2S dans la solution, le cuivre est séparé du manganèse par précipitation à l'état de sulfure. Le cuivre est alors dosé à l'état de métal par électrolyse et le manganèse à l'état de $Mn_2P_2O_7$ par précipitation.

Le degré d'oxydation du manganèse a été dosé par dissolution de $Cu_2Mn_3O_8$ sous une atmosphère d'azote dans une solution sulfophosphorique de sel de Mohr. La quantité de sel de Mohr consommée est déterminée en retour par une solution de $K_2Cr_2O_7$. On a admis que le cuivre est à l'état divalent dans le solide et dans la solution. Les résultats des analyses chimiques et des mesures de densité, effectuées par la méthode de la poussée d'Archimède dans le bromobenzène, sont consignés dans le tableau.

TABLEAU

$Cu_2Mn_3O_8$: calculé %, Cu 30,26; Mn 39,24.

Temps de réaction (jours)	Trouvé			
	Cu %	Mn %	*d* (**)	Densité
2	30,7	38,1	4,02	5,19
4	30,5	38,4	4,02	5,23
4 (*)	30,6	38,3	–	–
11 (*)	30,6	38,4	–	–
30	30,5	38,3	4,01	5,20

(*) Synthèses effectuées dans des tubes d'or, les faibles quantités de produits obtenues n'ont pas permis de doser le degré d'oxydation du manganèse ni d'effectuer des mesures de densité.
(**) d = degré d'oxydation moyen du manganèse.

Compte tenu de la valeur peu élevée de la température de synthèse : 250°C, la réaction est relativement rapide puisqu'elle est complète au bout de 2 jours. La teneur en cuivre est en bon accord avec la valeur calculée, alors que la teneur en manganèse est inférieure de 2,5 % environ, ce qui est très supérieur à l'erreur relative inhérente à la méthode analytique utilisée. Cette différence peut s'expliquer par des lacunes en manganèse, la neutralité électrique étant assurée par une légère substitution de OH^- à O^{2-}, phénomène souvent observé en milieu hydrothermal. Le degré d'oxydation du manganèse est égal à 4 à la précision des mesures près.

$Cu_2Mn_3O_8$, chauffé à 150°/h sous une atmosphère d'oxygène, commence à perdre du poids à 500°C, cette perte est terminée à 600°C. Le diagramme Debye-Scherrer du produit de cette thermolyse caractérise une phase spinelle de paramètre $a = 8{,}30$ Å. On peut rendre compte de ce résultat par la réaction suivante :

$$3\,Cu_2Mn_3O_8 \;\rightarrow\; 5\,Cu^{2+}_{1,2}Mn^{III}_{1,6}Mn^{IV}_{0,2}O_4 + 2\,O_2^{\nearrow}$$

pour laquelle la perte de poids est 5,07 % alors que la valeur observée est 4,5 %. Le degré d'oxydation moyen calculé du manganèse est 3,11 alors que celui trouvé par analyse est 3,17.

L'analyse radiocristallographique de $Cu_2Mn_3O_8$ a été réalisée sur un monocristal de forme pentagonale d'environ 0,5 mm de longueur et 0,05 mm d'épaisseur. Les diagrammes de Lauë montrent que le cristal est monoclinique. Les groupes spatiaux possibles et les paramètres ont été déterminés à l'aide de clichés de Weissenberg et de Buërger. On note une extinction systématique pour les taches hkl lorsque $h+k \neq 2\,n$, ce qui est compatible avec les groupes spatiaux C $2/m$, C m et C 2.

Les paramètres de la maille, affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre, réalisé avec la radiation K_α du fer, ont pour valeur :

$$a = 9{,}695(7)\,\text{Å},\qquad b = 5{,}635(3)\,\text{Å},\qquad c = 4{,}912(4)\,\text{Å},\qquad \beta = 101°31(7).$$

La densité expérimentale (tableau) est en bon accord avec la valeur calculée ($d_{calc} = 5{,}30$) pour $Cu_2Mn_3O_8$ avec Z = 2. Toutefois cet accord est encore meilleur si l'on calcule la densité à l'aide des résultats de l'analyse chimique ($d_{calc} = 5{,}25$), en admettant l'existence de lacunes en manganèse.

La structure cristalline de $Cu_2Mn_3O_8$, dont la détermination est pratiquement terminée, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1966, p. 383.

Laboratoire de Chimie minérale
de l'Institut National des Sciences appliquées,
B. P. n° 14 A,
35031 *Rennes-Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés polynucléaires de* Cr (III) *avec les ions d'amino-polyacides*

$$\begin{matrix} -O_2C-CH_2 \\ -O_2C-CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N-(CH_2)_n-N \!<\!\! \begin{matrix} CH_2-CO_2^- \\ CH_2-CO_2^- \end{matrix}$$

Note (*) de MM. **Alain Ricard** et **Pierre Souchay**, transmise par M. Georges Champetier.

Les composés mononucléaires et polynucléaires de Cr (III) avec les homologues supérieurs de l'EDTA ont été étudiés. La masse molaire moyenne des polymères de coordination a été déterminée par ultracentrifugation analytique.

Dans les espèces précédentes, lorsque $n = 2$ (EDTA), cinq des six centres coordinateurs se lient à un même centre métallique Cr (III); comme la coordinence de Cr (III) est de 6, une molécule H_2O, en milieu acide, occupe un site de coordination.

Avec les homologues supérieurs de l'EDTA ($n = 3, 4, 6$) la stabilité des chélates, formés sur le même centre Cr (III), devrait décroître lorsque n augmente, en raison de l'accroissement des cycles, le cycle pentagonal ($n = 2$) étant le plus stable [(1), (2), (3)]. On pourra alors s'attendre à d'autres possibilités.

1° Un des groupes aminodiacétate -N $(CH_2CO_2^-)_2$ se coordine avec le -Cr, comme dans le complexe Cr-aminodiacétate 1/1 lui-même, l'autre groupe restant libre : composé mononucléaire, où la coordinence est complétée par H_2O.

2° Les deux groupes aminodiacétate se coordinent chacun à un centre Cr : composé binucléaire.

3° Chaque centre Cr peut s'entourer de deux groupes aminodiacétate (et non un seul), mais comme ces groupes sont trop éloignés sur la même molécule ils seront fournis par 2 molécules différentes, et l'on obtiendra des composés polynucléaires, où les molécules de coordinats sont reliées par des atomes de Cr (III), conduisant à des alternances chaîne carbonée-métal.

1. Composés monucléaires et binucléaires. — Les courbes de titrages protométriques de solutions renfermant un mélange équimolaire de la forme protonée LH_4 du coordinat L et Cr (III) montre (*fig.* 1 et 2) pour $n = 4$ ou 6 un saut de pH pour 3 équivalents de base par mole de coordinat, suivi d'une zone tamponnée terminée par un point d'inflexion pour 4 équivalents correspondant à la formation du complexe mononucléaire CrL. Le premier point d'équivalence correspond à la neutralisation des trois premiers protons de LH_4 avec formation d'un complexe protoné CrHL selon l'équilibre

$$Cr^{3+} + H_4L \rightleftarrows CrHL + 3H^+.$$

Les mélanges contenant au départ 2 moles Cr (III) par mole H_4L conduisent à une espèce à même rapport de 2 et pour $n = 6$ la courbe de titrage (*fig.* 2) montre que tous les protons de H_4L sont neutralisés en une seule étape, avec formation de l'espèce binucléaire cationique Cr_2L^{2+} et libération de 4 protons suivant l'équilibre

$$2Cr^{3+} + H_4L \rightleftarrows Cr_2L^{2+} + 4H^+.$$

2. Composés polynucléaires. — Ils apparaissent par chauffage prolongé des solutions précédentes. La masse molaire des composés formés par chauffage à reflux de solutions équimolaires portées à pH ~ 5 a été déterminée par ultracentrifugation analytique, technique utilisée par Johnson, Kraus et coll. [(4) à (10)] pour la détermination de la condensation en solution aqueuse de nombreux ions.

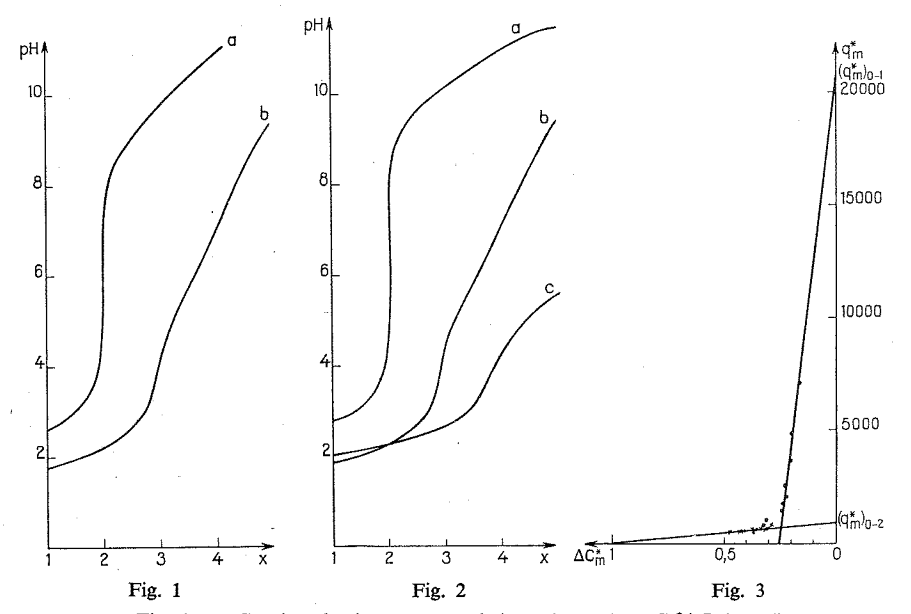


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Courbes de titrage protométrique du système Cr^{3+}-L ($n = 4$) à 20°C et NaCl 0,1 M.

(*a*) $| H_3Na\,L | = 10^{-2}$ M;

(*b*) $| H_3Na\,L | = 10^{-2}$ M $| Cr(H_2O)_6^{3+} | = 10^{-2}$ M.

Fig. 2. — Courbes de titrage protométrique du système Cr^{3+}-L ($n = 6$) à 20°C et NaCl 0,1 M.

(*a*) $| H_3Na\,L | = 10^{-2}$ M;

(*b*) $| H_3Na\,L | = 10^{-2}$ M $| Cr(H_2O)_6^{3+} | = 10^{-2}$ M;

(*c*) $| H_3Na\,L | = 10^{-2}$ M $| Cr(H_2O)_6^{3+} | = 2.10^{-2}$ M;

Fig. 3

● $| Cr^{3+} | = 3,98.10^{-3}$ g.ml^{-1};

× $| Cr^{3+} | = 7,96.10^{-3}$ g.ml^{-3}.

La méthode utilisée est celle de la transition vers l'équilibre de sédimentation. En portant

$$\frac{q_m}{C} = q_m^* = \frac{RT}{\omega^2 r_m C}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_m$$

en fonction de

$$\frac{\Delta C_m}{C} = \Delta C_m^*$$

on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est reliée à la masse molaire moyenne du soluté par la relation

$$(\overline{M_{app}})_W = \frac{(q_m^*)_0}{1 - \overline{V}\rho_0}.$$

L'ultracentrifugeuse analytique utilisée est un appareil « Beckman » type E équipé de l'optique « Schlieren » et des rotors AnE ou AnH. Les cellules en « Kel F » ont une épaisseur de 12 ou 30 mm. Les solutions étant colorées en rouge, avec des cellules à double secteur, le dépouillement des clichés est imprécis : aussi deux centrifugations sont-elles nécessaires. La première est effectuée avec le chélate métallique et le sel neutre $NaClO_4$ 0,2 M; la deuxième avec le sel neutre seul.

Au cours de la formation du complexe à $n = 4$, on obtient un mélange de solution et de gel qu'une centrifugation à 5 000 $tr.mn^{-1}$ permet de séparer. Le gel se redissout dans l'eau par chauffage, mais flocule par addition de sel neutre. La détermination de la masse molaire du polymère est effectuée sur le sol en présence de sel neutre pour supprimer l'effet de sel primaire qui apparaît lors de la centrifugation de gros ions fortement chargés ([13]).

Quand le système est pauci-moléculaire à deux composants, on obtient deux droites ([11]).

L'indice 1 désigne le composant 1 le plus rapide, donc de masse molaire la plus élevée, l'indice 2 le composant 2 le plus lent et l'indice 0 la concentration globale de la solution. On considère que les incréments d'indice *dn/dc* des deux espèces en présence sont égaux entre eux et à l'incrément d'indice moyen déterminé à partir de la solution. Pour des système pauci-dispersés à deux composants, les équations qui permettent de déterminer la masse de chacune des espèces sont les suivantes [([14]), ([15])] :

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{[(q_m^*)_{0-1} - (q_m^*)_{0-2}]^2}{(q_m^*)_{0-2}^2 + (q_m^*)_{0-1}\,[\operatorname{tg}\alpha - 2(q_m^*)_{0-2}]},$$

$$M_1 = \frac{1}{1-\bar{\bar{V}}_1\,\rho_0}\left[\frac{C_0}{C_1}(q_m^*)_{0-1} - (q_m^*)_{0-2}\right],$$

$$M_2 = \frac{(q_m^*)_{0-2}}{1-\bar{\bar{V}}_2\,\rho_0}.$$

2. Résultats. — Les résultats des mesures des masses molaires moyennes en fonction des concentrations de chacune des espèces sont reportés dans le tableau suivant (milieu $NaClO_4$ 0,2 M).

Tableau

Composés	$1 - \bar{V}\rho_0$	*dn/dc*	10^{-3} g/cm³	ω^2 (10^7 rd²/s²)	$(M_{app})_w$	Condensation
($n = 3$).......	0,500	0,154	7,54 3,77	2,53	2 600 2 700	7
($n = 4$).......	0,467	0,154	3,98 – 7,96	0,44 1,43 1,755	190 000 et 2 100	450 5
($n = 6$).......	0,440	0,169	8,38 4,19	2,53	5 370 5 430	13

On constate qu'avec les coordinats à $n = 3$ et 6, il y a formation d'espèces de condensation peu élevée. On obtient, par contre, avec le coordinat $n = 4$ un résultat remarquable : le sol contient deux expèces de masse molaire très différente. La masse molaire moyenne de l'espèce la plus condensée est égale à 190 000, et à notre connaissance c'est le premier polymère de coordination de ce type ayant un nombre d'atomes (450 environ) aussi élevé.

P. Saltman a montré que les sucres et autres composés polyhydroxylés formaient avec Fe (III) des hauts polymères [16], dont la masse molaire déterminée par ultracentrifugation analytique et filtration sur gel est comprise entre 30 000 et 60 000.

3. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CROISSANCE DU POLYMÈRE $|CrLNa|_{13}$, DÉRIVÉ DU COORDINAT A $n = 6$. — La masse molaire moyenne des espèces formées à 60°C au bout de 24 h est de 2 200 soit une condensation de 5 environ. Après 55 h elle devient 5 600; le polymère obtenu est donc formé de 13 motifs environ. On a constaté qu'au bout d'un temps suffisamment long, les solutions chauffées à 60°C contiennent des polymères de même masse molaire que les solutions préparées directement par chauffage au reflux du coordinat et de $Cr(ClO_4)_3$. Quel que soit le mode de préparation, on obtient ainsi un état d'équilibre identique qui correspond à l'existence d'un polymère de masse molaire peu élevée.

4. STRUCTURE DES POLYMÈRES DE COORDINATION. — Comme nous l'avons déjà signalé, ce type de polymère est formé par l'union d'un coordinat polyfonctionnel avec deux ou plusieurs ions métalliques, chacun d'eux étant relié à son tour à deux coordinats ou plus. La coordinence de Cr (III) est 6; bien que la formation de chaînes ramifiées soit possible, la combinaison entre l'ion métallique et deux groupements aminodiacétate tricoordinateurs conduit plus probablement à des macromolécules linéaires dans lesquelles les ponts seraient constitués par une chaîne carbonée.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) G. SCHWARZENBACH et H. ACKERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1029.
(2) G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 2344.
(3) G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 1801.
(4) K. A. KRAUS et J. S. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5769.
(5) J. S. JOHNSON et K. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3937.
(6) J. S. JOHNSON, K. A. KRAUS et R. W. HOLMBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 26.
(7) R. W. HOLMBERG, K. A. KRAUS et J. S. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5506.
(8) J. S. JOHNSON et K. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2034.
(9) J. S. JOHNSON et K. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1569.
(10) J. S. JOHNSON et K. A. KRAUS, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 440.
(11) H. G. ELIAS, *Méthodes de l'Ultracentrifugation analytique* (Beckman Inter. Ed.).
(12) W. J. ARCHIBALD, *J. Phys. Chem.*, 51, 1947, p. 1204.
(13) K. O. PEDERSEN, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1282.
(14) S. R. ERLANDER et J. F. FOSTER, *J. Polym. Sci.*, 37, 1959, p. 103.
(15) J. LEMERLE, *Rev. Chim. min.* (à paraître).
(16) P. SALTMAN, *J. Chem. Educ.*, 42, 1965, p. 682.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du sous-oxyde de bore noté* B_7O.
Note (*) de MM. **Henri Jean-Blain** et **Jean Cueilleron**, transmise par M. Henri Moureu.

Le bore et l'oxygène s'unissent entre 1 250 et 1 400°C, à la pression ordinaire, pour donner sélectivement le sous-oxyde B_7O, à condition que le bore contienne des traces de platine. La meilleure caractéristique du produit reste son spectre de rayons X.

En 1909, Weintraub ([1]) suppose que le bore de Moissan contient un sous-oxyde. Rizzo ([2]), en 1959, obtient, en chauffant du bore dans l'air, à côté de bore non oxydé et d'anhydride borique, de rares et petits grains rougeâtres d'un sous-oxyde qu'il formule B_6O ou $B_{13}O_2$ ou encore B_7O. Pasternak ([3]) détermine le spectre de Debye-Scherrer de ce produit (fiches ASTM 1959) et, le sous-oxyde semblant résulter de l'insertion d'oxygène dans le réseau du bore rhomboédrique α, il propose la formule B_7O, la composition ([6]) semblant en fait varier approximativement de B_5O à B_8O. On caractérise à nouveau, par son spectre de rayons X, ce sous-oxyde [([4]) à ([7])] dans les produits résultant de la réduction de l'oxyde de zinc par le bore ou de la réduction sous 110 et sous 0,41 kbars, de l'anhydride borique par le bore.

Si en l'absence de platine nous n'avons pu obtenir que des traces de sous-oxyde, par contre nous l'obtenons dans un état de pureté élevée en chauffant, un mélange de bore pulvérulent (« Borax Français » ou « Cooper ») et de mousse de platine, dans un lent courant d'oxygène, entre 1 250 et 1 400°C (température déterminée par pyrométrie monochromatique en visant la nacelle contenant le bore).

Le platine doit être mélangé au bore (une toile de platine placée dans la nacelle à côté du bore n'ayant aucune influence). La quantité de platine n'est pas déterminante mais un rapport d'un atome de platine pour 1 000 atomes de bore est une proportion suffisante. Dès 1 150°C la mousse de platine se combine au bore pour donner le borure PtB, mais, à cette température, le sous-oxyde n'apparaît pas encore; il commence à se former à 1 250°C.

La nature des réfractaires utilisés a un rôle important, ainsi, par exemple, l'alumine donne avec l'anhydride borique le composé $9Al_2O_3, 2B_2O_3$ qui reste mélangé au sous-oxyde. Il importe d'utiliser une nacelle de mullite; dans ce cas, l'anhydride borique qui se forme en même temps que le sous-oxyde ne se combine pas à la mullite et se vaporise facilement.

Même dans une nacelle de mullite il ne faut pas chauffer le mélange de bore et de platine au-dessus de 1 400°C; par combustion, s'accompagnant d'une lueur verte, du sous-oxyde et du borure de platine, tout le bore est alors transformé en anhydride borique volatil et on ne retrouve dans la nacelle que le platine.

Ainsi en chauffant dans un courant d'oxygène, pendant 12 h, à 1 390°C un mélange de 3 g de bore et de 50 mg de mousse de platine, placé dans une nacelle de mullite, on obtient un bloc d'un produit uniformément rougeâtre et pesant environ 2,5 g. On élimine le borure de platine en broyant ce bloc entre deux plaques de fer et en traitant la poudre ainsi obtenue, à l'ébullition à reflux, pendant 2 h, par de l'acide sulfurique à 15 %. Après lavage et étuvage on obtient une poudre rougeâtre dont le spectre de rayons X, sur un fond très clair, correspond exactement à celui publié par Pasternak ([6]) avec, de plus, quelques raies extrêmement faibles d'impuretés non identifiables. De plus le spectre

d'absorption infrarouge de ce produit est en bon accord avec les indications de la littérature (6).

L'analyse chimique du sous-oxyde est extrêmement délicate (8). Le bore total est dosé (après mise en solution par un mélange d'acides sulfurique et nitrique à l'ébullition) soit par potentiométrie, par la soude en présence de mannitol (B = 77,0 %), soit par spectrophotométrie d'absorption atomique (B = 76,5 %), d'où une formule voisine de B_5O. L'attaque du produit par le chlorure de soufre (9) ne nous a pas permis de doser convenablement l'oxygène.

Par absorption atomique nous avons déterminé diverses impuretés (Fe = 0,55; Al = 0,42; Ca = 0,28; Mg = 0,04; Zn = 0,47; Si = 0,58 %) qui doivent provenir du bore utilisé, le bore du « Borax Français » titrant 95 % de bore total.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) E. Weintraub, *Amer. Electrochem. Soc.*, 16, 1909, p. 165.

(2) F. Rizzo (Wright-Patterson Air Force Base, Ohio), *Oxidation of boron at temperatures between* 400 *and* 1 300°C *in air*. Ed. Kohn, Nye and Gaule, *Boron, synthesis, Structure, properties;* Plenum Press Inc., New York, 1960.

(3) K. A. Pasternak, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 612-613.

(4) C. E. Holcombe Jr et O. J. Horne Jr, *Preparation of boron suboxide* B_7O : (*a*) *J. Amer. Ceram. Soc.*, U. S. A., 55, n° 2, 1972, p. 106; (*b*) U. S. Patent n° 3.660.031, 1972.

(5) E. V. Zubova et K. P. Burdina, *Synthesis of* B_6O *at high pressures* [*Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 197 (5), 1971, p. 1055-1056 (Tech. Phys.)].

(6) D. R. Petrak, R. Ruh et B. F. Goosey, *Preparation and characterization of boron suboxide* [Nat. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ., n° 364, 1972, p. 605-611].

(7) H. F. Rizzo, W. C. Simmons, H. O. Bielstein, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (11), 1962, p. 1079-1082.

(8) Les analyses chimiques et la détermination du spectre infrarouge ont été effectuées, au laboratoire, par M. François Thévenot.

(9) H. Jean-Blain, *Thèse de Spécialité*, n° 360, Lyon, 1968.

Laboratoire de Physicochimie minérale
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de Lyon,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amélioration par les sels métalliques de la synthèse directe des ortho-allylphénols*. Note (*) de MM. **Gilles Auzou** et **Richard Rips**, transmise par M. Henri Normant.

Grâce à l'introduction de sels d'argent ou de thallium dans un milieu réactionnel constitué d'eau, de *para* tert-butylphénol et de bromure d'allyle, l'*ortho*-allyle-*para*-tert-butylphénol est synthétisé avec un rendement intéressant sans qu'il y ait formation concomitante d'éther.

Diverses études pharmacologiques nous ont permis de conclure à l'importance des groupes allyle et tert-butyle dans les structures médicamenteuses ([1]). Nous nous sommes plus spécialement intéressés au diéthylamino (allyl-2 tert-butyl-5 phénoxy)-3 acétamide (R 732), anti-dépresseur d'un type nouveau, qui est synthétisé à partir de l'allyl-2 tert-butyl-5 phénol ([2]).

La transposition selon Claisen des éthers allyliques est le procédé le plus courant d'obtention d'*ortho*-allylphénols. Elle présente le désavantage principal de s'effectuer en deux temps que palierait une méthode de C-allylation directe. Elle provoque, en outre, la formation de produits secondaires en raison de la température élevée à laquelle elle s'effectue ([3]).

L'allylation directe des phénols est une alkylation d'anion ambident. On connait bien maintenant pour de tels anions l'influence du solvant sur l'obtention des dérivés O ou C-substitués ([4]). Cependant, nous n'avons pu obtenir, en nous plaçant dans les conditions les plus favorables à la C-allylation, c'est-à-dire solvant protique acide, réaction faite sur le sel de sodium du phénol, qu'un mélange comportant une majorité d'éther allylique [dans l'eau on obtient : allyl-2 tert-butyl-4 phénol (A) : 14 %, éther allylique (B) : 73 %, *para* tert-butylphénol (C) : 3 %, non identifiés (D) : 10 %; dans le trifluoro-éthanol on obtient A : 27 %, B : 42 %, C : 20 %, D : 11 %].

Ces études, comme celles qui sont rapportées plus loin, ont été conduites sur le *para*-tert-butylphénol qui offre l'avantage de permettre un accès préférentiel au dérivé C-substitué en *ortho* en supprimant la possibilité d'une allylation en *para*.

L'idée d'introduire un « catalyseur » favorisant la C-allylation a, semble-t-il jusqu'à présent, été peu exploitée. L'utilisation du nitrate d'argent ([5]) conduit dans le cas du phénol, à un mélange ainsi constitué : -allylphénol 29 % *ortho*, *para* 40 %, di-allyl-2.4 phénol 23 %.

La proportion importante de composés *ortho* substitués nous a incités à étudier l'action de divers sels d'argent puisque, dans notre cas, la *para*-allylation était exclue. Afin de mieux dégager l'influence de ces catalyseurs supposés, une première expérimentation a été effectuée par contact de *para*-tert-butylphénol et de bromure d'allyle pendant 2 h à température ambiante. Aucune substitution n'a pu être mise en évidence. Dans les mêmes conditions, l'addition d'une mole de nitrate d'argent permet d'obtenir 23 % de dérivé monoallylé et si l'on ajoute de surcroît une demi-mole d'acide trifluoroacétique, le rendement passe à 27 %. On constate dans le tableau suivant que l'on arrive à 35 % de rendement avec le fluorure d'argent (une étude de l'influence de la concentration d'acide trifluoroacétique

a conduit aux résultats suivants : quantités obtenues de dérivés C-allylés, avec 1/8 de mole, 23 %, 1/4 de mole, 28 %, 1/2 mole, 35 %, 1 mole, 29 %).

TABLEAU

	Pourcentages de		
	dérivé C-allylé	dérivé O-allylé	tert-butylphénol inchangé
AgI	7	2	91
AgBr	8	0,5	91,5
AgCl	8	0,5	91,5
$AgClO_4$	18	4	78
$AgNO_3$	23	2	75
$AgCF_3COO$	23,5	5,5	71
$AgCH_3COO$	24	10	66
$AgNO_3 + HCF_3CO_2$	27	3	70
$AgCF_3SO_3$	27,5	5	67,5
Ag_2SO_4	29	6	65
AgF	35	7	58

Par ailleurs, les résultats spectaculaires obtenus dans d'autres synthèses par l'addition de sels de thallium ([6]) nous ont incités à comparer l'influence du trifluoroacétate de thallium à celle du trifluoroacétate d'argent. Le rendement obtenu (25 %) avec le sel de thallium est semblable à celui obtenu avec le sel d'argent. Bien qu'il soit encore inférieur aux meilleurs résultats du tableau, ce rendement nous semble encourageant et permet d'espérer qu'une étude systématique de l'effet de divers sels sur l'alkylation pourrait conduire à une méthode satisfaisante de C-allylation directe.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le *para*-tert-butylphénol, le bromure d'allyle et le sel d'argent ou de thallium sont introduits en quantité équimoléculaire à des concentrations de 0,25 mole/l de solvant. On obtient un mélange hétérogène auquel on ajoute, éventuellement, après 1 mn d'agitation, un demi-équivalent molaire d'acide trifluoroacétique. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante, à l'abri de la lumière. Après neutralisation par le bicarbonate de sodium et essorage de la phase minérale, la phase organique est extraite à l'éther éthylique, puis le solvant est évaporé.

La composition du résidu de l'évaporation est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (C. P. G.).

Conditions de l'analyse par C. P. G.

Appareil : « Varian 1200 ».

Colonnes : D. E. G. S., 10 % sur Chromosorb WAW 80-100, 2 m, utilisée à 180°; Apiezon, 10 % sur Chromosorb WAW 60-80, 2 m, 150°; Reoplex sur Celite 545, 80-100, 1 m, 165°.

Gaz vecteur : N_2, 24 ml/mn.

Températures injecteur : 210°, détecteur (ionisation de flamme) : 230°.

L'attribution des pics de rétention en fonction des températures a été faite par isolement des produits par voie chimique et examen de leur spectre infrarouge (bande hydroxyle à 3 610 cm^{-1} disparaissant pour les éthers, allyle à 1 650 cm^{-1}, etc.).

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) (*a*) R. Cavier, R. Rips et G. Huet, *Chim. Ther.*, 5, 1969, p. 353; (*b*) R. Rips, C. Tilloy-Voillaume, J. Peyroux et P. Rossignol, *Ibid.*, 6, 1970, p. 418.
(2) R. Rips, Brevet français, n° 182.835, 31 décembre 1968.
(3) A. T. Shulgin et A. W. Baker, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2468.
(4) (*a*) N. Kornblum, R. Smiley, R. K. Blackwood et D. C. Iffland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6269; (*b*) N. Kornblum et A. P. Lurie, *Ibid.*, 80, 1959, p. 2705.
(5) R. Barner et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta.*, 43, 1960, p. 1393.
(6) E. C. Taylor et Mc Killop, *Accounts Chem. Res.*, 10, 1970, p. 318.

Unité de Pharmacologie chimique
de l'I. N. S. E. R. M.,
17, *rue de Fer-à-Moulin*,
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale en série stéroïde : préparation de deux nouveaux antigènes.* Note (*) de MM. **Roger Condom** et **Roméo Emiliozzi**, transmise par M. Léon Velluz.

Dans le cadre de l'étude des antigènes à partie haptène stéroïde, la préparation de deux nouveaux composés, en série androgène, est décrite. Les antigènes sont obtenus par condensation des stéroïdes avec une sérumalbumine par l'intermédiaire de chaînons à fonction carboxylique terminale situés en dehors des positions fonctionnelles du stéroïde.

Jusqu'en 1970, les antigènes constitués d'un stéroïde lié à une protéïne par l'intermédiaire d'un groupement fonctionnel permettaient l'obtention d'anticorps peu spécifiques, de nombreuses réactions croisées ayant lieu avec des composés de structure apparentée. L'observation de Midgley (1), en 1970, concernant la progestérone constitue une étape importante dans la recherche d'anticorps toujours plus spécifiques. Une hypothèse est émise selon laquelle les antigènes, dont la partie haptène stéroïde est fixée au support protéïque par l'intermédiaire d'un lien laissant libres les groupements fonctionnels du stéroïde, devraient produire des anticorps de plus grande spécificité; les carbones 6 et 7 du stéroïde devant être les positions idéales. Depuis lors, cette hypothèse a été confirmée [(2) à (7)] mais, bien que la spécificité des anticorps produits ait été accrue, les efforts actuels tendent à la synthèse de nouveaux modèles d'antigènes de spécificité toujours plus élevée.

Dans le cadre de l'étude de divers sites du stéroïde sur lesquels s'effectue la greffe, la préparation de certains haptènes a été décrite dans une Note précédente (8). Cette Note rapporte la préparation des deux nouveaux haptènes suivants : hydroxy-17 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-6 oxo-3 (5 α) androstane, (I) ou dihydrotestostérone 6-carboxyméthyloxime, et dihydroxy-3.17 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstadiène-3.5, (II), ou testostérone 7-carboxyméthyloxime.

(I) (II)

L'action de l'acide perbenzoïque sur l'acétoxy-17 β éthylènedioxy-3 androstène-5 conduit à l'époxyde correspondant qui, ouvert par l'acide formique, puis traité par la potasse méthanolique, donne l'hydroxy-17 β dioxo-3.6 (5 α) androstane, F 228-229°. Par action d'une durée limitée, sur ce composé, de l'éthylènedioxy-3 butane en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, on obtient l'éthylènedioxy-3 hydroxy-17 β oxo-6 (5 α) androstane, F 188-190° (une action prolongée conduit au bis-éthylènedioxy-3.6 hydroxy-17 β (5 α) androstane, F 183-185°). La condensation de ce produit avec

l'O-carboxyméthylhydroxylamine permet d'accéder à l'éthylènedioxy-3 hydroxy-17 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-6 (5 α) androstane, F 214-217° qui par décétalisation donne l'hydroxy-17 β oxo-3 (O-carboxyméthyl) oxyimino-6 (5 α) androstane (I), F 145-146°.

L'haptène (II) est préparé à partir de l'acétoxy-17 β éthylènedioxy-3 androstène-5 qui, soumis à l'action du chromate de sodium dans le mélange anhydride acétique-acide acétique, conduit après traitement à l'acétoxy-17 β éthylènedioxy-3 oxo-7 androstène-5, F 242-244°. Par condensation avec l'O-carboxyméthylhydroxylamine, on obtient l'acétoxy-17 β éthylènedioxy-3 (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstène-5, F 226-228°. La saponification de ce dernier composé donne l'éthylènedioxy-3 hydroxy-17 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstène-5, F 141-143°. La décétalisation fournit l'ènol dihydroxy-3.17 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstadiène-3.5 (II), F 73-75° et intermédiairement l'hydroxy-17 β (β-hydroxy) éthoxy-3 (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstadiène-3.5, F 184-185°.

La condensation de ces haptènes avec la sérumalbumine de Bovidés (B.S.A.) par la méthode aux anhydrides mixtes ([9]) conduit aux antigènes correspondants.

Les analyses élémentaires et les spectres infrarouge et RMN des nouveaux composés sont en accord avec les structures attendues.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) A. R. Midgley et G. D. Niswender, *Steroid Assay by Protein Binding* (*Geneve 2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology*, Ed. Diczfalluzy); *Acta Endocri. Kbh.*, Supp. 147, 1970, p. 320.

(2) H. R. Lindner, E. Perel et A. Friedlander, *In Research on Steroids*, 4, 1970, p. 197 (Eds M. Finkelstein, C. Conti, A. Klopper and C. Cassano). Pergamon Press.

(3) F. Dray, M. Terqui, B. Desfosses, J. M. Chauffounier, I. Mowszowicz, D. Kahn et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2380.

(4) D. Exley, M. G. Johnson et P. D. G. Dean, *Steroids*, 18, n° 5, 1971, p. 605-620.

(5) S. L. Jeffcoate et J. E. Searle, *Steroids*, 19, n° 2, 1972, p. 181-188.

(6) E. Kuss et R. Goebel, *Steroids*, 19, n° 4, 1972, p. 509.

(7) A. Weinstein, H. R. Lindner, A. Friedlander et S. Bauminger, *Steroids*, 20, n° 6, 1972, p. 789.

(8) R. Condom, D. Duval et R. Emiliozzi, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 303.

(9) J. R. Vaughan Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

Laboratoire d'Immunologie et de Biochimie,
U. E. R. de Médecine,
allée de Vallombrose,
06100 *Nice.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résistivité électrique de quelques solides organiques appartenant à la catégorie des radicaux libres stables.* Note (*) de MM. **Alain Petit** et **Jean Néel,** présentée par M. Georges Champetier.

On a mesuré, à différentes températures, la résistivité électrique de plusieurs solides organiques appartenant à la catégorie des radicaux libres stables. Ces composés sont peu conducteurs et les énergies d'activation qui les caractérisent sont très inégales. Il semble que cette grandeur dépende de l'état de délocalisation de l'électron célibataire et de la disposition relative des radicaux dans le cristal.

A la suite de mesures de résistivité électrique faites sur l'α, α-diphényl-β-picrylhydrazyle (DPPH), Eley et Parfitt (1) avaient pensé que la valeur relativement faible (E = 0,13 eV) trouvée dans ce cas pour l'énergie d'activation de conductivité, pourrait être une caractéristique commune aux espèces organiques appartenant à la catégorie des radicaux libres stables. Il apparut ultérieurement qu'il n'en était rien et les résultats publiés [(2) à (6)] mettent plutôt en évidence une corrélation entre cette grandeur et l'état de délocalisation de la valence libre dans le radical examiné. C'est pourquoi, il nous a semblé utile de compléter les données expérimentales disponibles en étudiant deux radicaux libres organiques stables dont l'électron célibataire est très localisé. Il s'agit des deux nitroxydes pipéridiniques de formules **C** et **D**. En outre, pour apprécier la fiabilité de notre dispositif expérimental, nous l'avons préalablement utilisé pour mesurer les caractéristiques électriques de deux composés analogues, le bleu de Wurster **A** et le radical libre **B** qui avaient déjà été étudiés par d'autres auteurs [(5), (6)].

A — Bleu de Wurster

B — α, γ-bis-diphénylène-β-phénylallyle (ou BDPA)

C — Tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridinone-4 oxyde-1 (ou tanone)

D — Tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridine oxyde-1

1. Préparation des produits. — Le bleu de Wurster **A** a été obtenu par la méthode de Michaelis et Granick (7). Il a été recristallisé sous azote dans un mélange contenant 80 % de méthanol et 20 % d'une solution aqueuse d'acide acétique 0,05 M. Sa pureté a été contrôlée par spectroscopie.

Synthétisé par le procédé de Koelsch [8], le BDPA **B** a été recristallisé dans l'éther diéthylique. Ses cristaux vert sombre d'éclat métallique fondent à 189-191°C.

Pour préparer les nitroxydes pipéridiniques, nous avons opéré suivant les indications données par Rassat et coll. [9]. Le tanone **C** a été recristallisé dans l'éther de pétrole

TABLEAU

Caractéristiques des composés examinés

Composé	Caractéristiques	Résistivité à 20°C ρ_{20} (Ω.cm)	Énergie d'activation (eV)	Intervalle de température étudié (°C)
A.....	λ_{max} = 570 et 617 nm (ε ≈ 13 500) dans MeOH	5.10^9 litt. [5] : 10^{10}	1,20	+15 à +60
B.....	F 189-191°C λ_{max} = 487 nm (ε = 19 300) 865 nm (ε = 1 100) dans Et_2O	3.10^{13} litt. [6] : $5,5.10^{14}$ (poudre) ; $3,3.10^{12}$ (monocristal)	0,82 Litt. [6] : 0,81	+20 à +60
C.....	F 38°C	10^{13}	3,95 ; 2,15	+26 à +35 ; +6 à +26
D..... (forme I)	F 35°C λ_{max} = 465 nm (ε = 10,5) dans le dioxanne	10^{10} (par extrapolation)	1,75	—5 à +15

(aiguilles oranges, F 38°C). Le nitroxyde **D** (λ_{max} = 465 nm, ε = 10,5 dans le dioxanne), qui présente une forte tension de vapeur, a été purifié par sublimation. Selon les conditions opératoires, il peut être obtenu sous deux formes cristallines différentes.

Forme I : Solide amorphe facilement déformable, F 35°C.

Forme II : Poudre microcristalline dure, F 39°C.

2. TECHNIQUE DE MESURE. — Nous avons effectué nos essais avec des disques formés en comprimant, en l'absence de tout gaz et sous une pression de 10 t/cm², les produits organiques préalablement pulvérisés, séchés et dégazés. Après une détente complète, les pastilles ainsi obtenues ont été introduites, entre électrodes de mercure, dans une cellule analogue à celle qui a été antérieurement décrite par Yu [[10], [11]]. La résistance électrique a été mesurée, en courant continu, en plaçant la cellule, en série avec un électromètre « Keithley » (610 BR), aux bornes d'une alimentation stabilisée « Fontaine » (H 450).

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les résultats de nos mesures [11] sont rassemblés dans le tableau où les valeurs des résistivités sont données avec une incertitude généralement inférieure à 30 %. En opérant dans un intervalle de température qui s'est trouvé parfois limité par le point de fusion du produit examiné, nous avons pu vérifier, dans tous les cas, la validité de la loi exponentielle classique et nous avons déterminé l'énergie d'activation E correspondante avec une précision de 5 % environ ($\Delta E \# \pm 0,1$ eV).

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right),$$

ρ : résistivité à la température T (°K);

k : constante de Boltzmann;

E : énergie d'activation de conductivité;

ρ_0 : facteur préexponentiel ayant les dimensions d'une résistivité.

On constatera que le tanone **C** est caractérisé par deux valeurs très inégales de E qui décrivent son comportement au-dessous et au-dessus de 26°C. Une analyse enthalpique différentielle, conduite en élevant la température, nous a montré que cette limite correspondait à une transformation endothermique.

Dans le cas du nitroxyde **D**, nous avons délibérément choisi d'expérimenter sur la forme cristalline **I** que l'on peut aisément comprimer en disques homogènes. Toutefois, l'étude des propriétés électriques de ce produit présente quelques difficultés principalement dues à sa volatilité. La précision sur la valeur de la résistivité ρ_{20} se trouve alors réduite à 50 %. En effet, nous n'avons pu effectuer de mesures que dans le domaine de température compris entre -5 et $+15$°C et nous avons évalué ρ_{20} par extrapolation après nous être assurés, par analyse enthalpique différentielle, que le solide examiné ne subissait aucune transformation entre $+15$ et $+35$°C.

4. CONCLUSION. — L'étude du comportement électrique de nitroxydes pipéridiniques pris à l'état solide, confirme que les produits organiques appartenant à la catégorie des radicaux libres stables sont très peu conducteurs. La variation de leur résistivité électrique en fonction de la température suit la loi exponentielle classique. La valeur de l'énergie d'activation trouvée dans le cas des nitroxydes pipéridiniques est particulièrement élevée et elle est supérieure à celle qui est rapportée pour les nitroxydes aromatiques (4). Cette observation s'accorde avec l'opinion selon laquelle l'énergie d'activation doit être d'autant plus élevée que l'électron célibataire est plus localisé dans le radical examiné. Il apparaît en outre que cette grandeur dépend de la disposition relative des molécules dans le cristal et qu'elle varie brusquement lorsque la structure de celui-ci est modifiée.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) D. D. ELEY et G. D. PARFITT, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1529.
(2) D. D. ELEY, K. W. JONES, J. G. F. LITTLER et M. R. WILLIS, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 3192.
(3) D. D. ELEY et M. R. WILLIS, dans *Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids*, H. Kallmann et M. Silver Eds. Interscience, New York, 1961, p. 267.
(4) D. D. ELEY, K. W. JONES et M. R. WILLIS, *Nature*, 212, 1966, p. 72.
(5) G. T. POTT et J. KOMMANDEUR, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 395.
(6) D. D. ELEY, K. W. JONES, J. G. F. LITILER et M. R. WILLIS, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 902.
(7) L. MICHAELIS et S. GRANICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1981.
(8) C. F. KOELSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4439.
(9) R. BRIÈRE, H. LEMAIRE et A. RASSAT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 3273.
(10) L. T. YU, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 677.
(11) A. PETIT, *Thèse de Spécialité*, Nancy, 9 juillet 1971.

Laboratoire
de Chimie-physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. nº 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville*,
54000 *Nancy*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la structure superficielle des électrodes de platine pour divers modes de préparation de leur surface.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Guy Bronoël** et **Jean-Claude Pesant**, transmise par M. Georges Champetier.

La connaissance de la structure superficielle des électrodes solides se révèle être indispensable pour l'étude de la cinétique des processus interfaciaux et notamment la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène. En ce qui concerne les électrodes métalliques et particulièrement le platine, il est connu que les polarisations anodiques et cathodiques répétées, qu'il s'agisse d'impulsions (traitement de Gilman) ou d'une variation linéaire du potentiel, modifient grandement la surface et constituent un mode « d'activation » de celle-ci vis-à-vis de réactions telles que l'adsorption de l'hydrogène.

Le but de ce travail est de montrer que l'analyse des données concernant la capacité différentielle de double couche (d. d. c.) permet de préciser le rôle de ces traitements électrochimiques.

En effet, il est évident que la structure de la double couche électrochimique dans des conditions expérimentales telles que la couche diffuse soit une composante négligeable, est fonction de la configuration des atomes du solide en contact avec l'électrolyte. Si l'on considère un même métal mais dont la surface présente des orientations cristallographiques différentes : [100], [111], [110], le potentiel de charge nulle sera différent suivant les orientations considérées. En l'absence d'adsorption spécifique les variations de la capacité d. d. c. en fonction du potentiel seront alors uniquement fonction de l'orientation des dipôles d'eau fixés à la surface. Sur plusieurs métaux, on a pu montrer que l'énergie de solvatation varie peu avec l'arrangement cristallin et que dans la mesure où l'on se situe à un potentiel relativement anodique par rapport au point de charge nulle, il existe une région où les capacités différentielles mesurées diffèrent peu en fonction de l'orientation cristalline.

Dans ces conditions, on peut admettre que la capacité différentielle spécifique de la couche compacte sera fonction de la structure du diélectrique. Suivant cette hypothèse la capacité mesurée va donc dépendre du nombre de dipôles d'eau qui peuvent être fixés à l'interface. Pour un métal comme le platine, des données récentes [(1), (2)] montrent que l'adsorption de H_2O se caractérise par un couplage avec les orbitales électroniques du métal et ne peut donc être considérée comme résultant des seuls effets électrostatiques. On peut donc supposer que tout se passe comme si l'aire de la couche compacte de solvatation était proportionnelle au nombre d'atomes à l'interface, qui permettent, tant du point de vue disposition des orbitales que possibilité d'accès stérique, la fixation d'un dipôle. Pour un système cubique face centrée comme le platine, il en résulte que la capacité d. d. c. déterminée dans les conditions définies précédemment doit donc être approximativement la même sur les plans [100] et [111], le nombre d'atomes de la couche superficielle étant peu différent ($1{,}3.10^{15}$ et $1{,}5.10^{15}$) et la participation des atomes de la sous-couche du plan [100] étant vraisemblablement faible, leur accès par H_2O étant difficile. En revanche en ce qui concerne le plan [110], l'accès aux atomes de la sous-couche est aisé et la capacité spécifique doit donc être supérieure à celle du plan [111] ($n = 0{,}92.10^{15} + 0{,}92.10^{15} \neq 1{,}8.10^{15}$). En définitive, on conçoit donc que, pour une électrode polycristalline, la capacité différentielle mesurée dans les conditions précitées va être à la fois fonction de la rugosité de l'électrode (striation, macles, rayures, etc.)

et de la répartition des orientations cristallographiques en surface qui détermine le nombre d'atomes participant à la constitution du manteau de solvatation. Enfin, si l'on considère le même système en présence d'une substance organique telle que la pyridine, en opérant dans des conditions de durée et de concentration telles que le recouvrement en espèce adsorbée soit maximal, on peut s'attendre à ce que les dipôles d'eau fixés sur les atomes superficiels soient déplacés alors que ceux encagés, car fixés sur les atomes des sous-couche (par exemple [110]) donc l'accès n'est stériquement pas possible à la pyridine, subsistent.

En s'appuyant sur ces considérations il est alors possible de mieux comprendre le rôle des traitements d'activation, sur les électrodes polycristallines de platine.

Dans ces expériences l'électrolyte était $HClO_4$ 0,08 M pré-électrolysé durant 18 h à potentiel contrôlé. Les mesures de la capacité d. d. c. par la méthode de l'impulsion galvanostatique ont été effectuées au potentiel de + 400 mV/ENH après un maintien à ce plafond de 10 mn. On a montré par ailleurs que ce temps de maintien est nécessaire à la réduction des oxydes formés dans les séquences antérieures. Toutefois d'après Trasatti (3) un tel maintient à + 400 entraîne l'adsorption à la surface des impuretés à l'état de traces contenues dans la solution. Cependant si cette adsorption parasite est gênante lorsqu'il s'agit de déterminer comme Trasatti la vraie capacité spécifique, elle l'est peu lorsqu'il s'agit d'une étude comparative en fonction des modification structurales apportées à la surface.

Enfin, on peut noter que le potentiel de + 400 mV/ENH se situe précisément dans le domaine défini précédemment où les variations de capacité résultant des variations d'orientations dipolaires sont faibles, ce qui signifie que pour un nombre d'atomes à l'interface du même ordre les capacités mesurées sont sensiblement indépendantes de l'arrangement cristallin. Par ailleurs, on notera que c'est le seul domaine de potentiel où, sans recourir comme Schuldiner (4) à des fréquences très élevées, il est possible de déterminer la capacité caractéristique de la d. c.

Dans une première série d'essais, l'électrode était constituée par une lame de platine polie mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs. Il en résulte que la surface doit à la fois être caractérisée par un taux de rugosité important dû aux rayures et par un écrouissage superficiel prononcé. Cet écrouissage superficiel perturbe l'arrangement cristallin caractéristique d'une surface ou son état d'équilibre et, par conséquent, ne permet pas aux atomes de la sous-couche, pour des plans tels que [110] de fixer les dipôles d'eau. La capacité spécifique mesurée C_M^0 sera donc sensiblement égale à celle présentée par une électrode polycristalline dans laquelle seuls interviendraient les atomes superficiels, multipliée par un facteur ρ caractéristique de l'état de rugosité. Il est possible de connaître la capacité d'une électrode de rugosité $\rho = 1$ où seuls les atomes superficiels sont intéressés, en mesurant la capacité spécifique C_A^0 d'une électrode sphérique obtenue par fusion et refroidissement lent. Dans ces conditions une telle électrode qui présente une répartition égale en plans [100] et [111] a une surface dépourvue de microrugosités et sa surface apparente est donc sensiblement égale à sa surface réelle.

Comme $C_A^0 = 24\ \mu F/cm^2$ et $C_M^0 = 31\ \mu F/cm^2$ on en déduit que $\rho \neq 1,3$. Cette électrode possédant un taux de rugosité de 1,3 est ensuite soumise à des traitements électrochimiques consistant en 10 traitements du type Gilman puis 200 cycles de balayage triangulaire (bornes 10-1 250 mV/ENH). La capacité spécifique C_G^0 qui est alors mesurée est de 47 $\mu F/cm^2$. Si l'on admet que les traitements ont eu pour effet, d'une part de modifier le taux de rugosité qui passe à une valeur ρ' et d'autre part de restructurer les couches

superficielles en rendant accessible à H_2O les atomes des sous-couches, on peut exprimer C_G^0 par la relation

$$C_G^0 = \rho' C_A^0 (1-\alpha) + \rho' C_A^0 \left(\frac{n}{n_0} \alpha + \frac{n'}{n_0} \alpha \right). \tag{1}$$

Dans cette expression α représente la fraction de surface unitaire occupée par les plans [110], la réorganisation du réseau modifie peu la structure de la double couche appartenant aux plans [100] et [111] puisque les atomes des sous-couches ont une contribution négligeable ou nulle et que le nombre moyen n_0 d'atomes en surface change peu et est du même ordre que celui existant sur l'électrode sphérique ayant permis le détermination de C_A^0. En revanche la restructuration des plans [110] fait apparaître une contribution capacitive des n' atomes de la sous-couche. En fait à l'équilibre $n = n' = 0{,}92.10^{15}$, valeur très différente de n_0, ce qui explique la présence du terme correctif n' ou n/n_0. Un examen métallographique ([5]) de la surface a permis de connaître la répartition effective des plans cristallographiques; on a trouvé pour α, 0,35.

Par ailleurs, si cette électrode est alors mise en présence de pyridine de telle façon qu'un recouvrement maximal soit atteint la capacité C_G^P mesurée (soit 31 μF/cm^2) pourra compte tenu des hypothèses précitées, être exprimée par

$$G_G^P = \rho' C_P^0 (1-\alpha) + \rho' C_P^0 \left(\frac{n}{n_0} \alpha \right) + \rho' C_A^0 \left(\frac{n}{n_0} \alpha \right), \tag{2}$$

C_P^0 exprime la capacité spécifique d'une électrode de rugosité $\rho = 1$ entièrement recouverte par la pyridine. La valeur trouvée était de 15 μF/cm^2. On voit qu'il subsiste dans l'expression (2) un terme fonction de C_A^0 qui est caractéristique de la sous-couche [110] sur laquelle n'a pu s'adsorber la pyridine. Le rapport $R = C_G^P / C_G^0$ peut être calculée; tous les termes contenus dans les expressions (1) et (2) étant connus. On trouve $R = 0{,}7$ alors qu'expérimentalement $31/47 = 0{,}66$. On constate un bon accord entre les prévisions issues de nos hypothèses et l'expérience. Enfin, il est possible de tirer de (2), ρ' qui a donc une valeur de l'orde de 1,65.

En définitive, les traitements cathodiques et anodiques répétés ont donc, outre l'action décontaminante bien connue, un effet de restructuration des couches préalablement écrouies. L'accroissement de l'activité électrocatalytique des électrodes de platine après quelles aient été soumises à de tels traitements provient non seulement d'une augmentation du taux de rugosité lié entre autres à un facettage et à une striation des électrodes [([6]), ([7])] mais à l'apparition des atomes situés dans les plans sous-jacents. Signalons que ce phénomène de restructuration des surfaces écrouies est confirmé par le fait que les électrodes obtenues par fusion et n'ayant pas subi de contraintes mécaniques, sont pratiquement insensibles à l'action de ces traitements électrochimiques.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. W. Schultze, *Bunsen, Gesellsch. Phys. Chem. Dtsch*, 73, 1969, p. 483.
(2) E. Momot et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 721.
(3) S. Trasatti et L. Formaro, *Electroch. Acta.*, 12, 1967, p. 1457.
(4) M. Rosen, D. R. Fluin et S. Schuldiner, *J. E. S.*, 116.8, 1969, p. 1112.
(5) Travail effectué par M. Peslerbe, Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S., 92190 Bellevue.
(6) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1613.
(7) T. Biegler, *J. E. S.*, 116, 1969, p. 1131.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 Bellevue.

SPECTROSCOPIE RAMAN. — *Spectre Raman du fluor solide α.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Barral** et **Olivier Hartmanshenn**, présentée par M. Francis Perrin.

La structure monoclinique de groupe d'espace C 2/*m* ou C 2/*c* avec deux molécules par maille élémentaire primitive établie par radiocristallographie est confirmée par l'analyse du spectre Raman de αF_2.

Le fluor possède deux phases solides :

— une phase plastique β, de structure cubique, stable entre le point de fusion (53,5 K) et le point de transformation solide-solide (45,6 K);

— une phase α basse température.

TABLEAU

Diagrammes de corrélation

GROUPE D'ESPACE $C_{2/m}$

	GAZ $D_{h\infty}$	αF_2 C_{2h}	ACTIVITÉ
vib.	Σ_g^+ (A_{1g})	A_g	R
R_x, R_y	Π_g (E_{1g})	B_g	R
T_x, T_y	Π_u (E_{1u})	A_u	I.R.
T_z	Σ_u^+ (E_{1u})	B_u	I.R.

GROUPE D'ESPACE $C_{2/c}$

GAZ $D_{h\infty}$	SITE C_i	αF_2 C_{2h}	ACTIVITÉ
Σ_g^+	A_g	A_g	R
Π_g		B_g	R
Π_u	A_u	A_u	I.R.
Σ_u^+		B_u	I.R.

Cette dernière est de structure monoclinique, de groupe d'espace C 2/*m* ou C 2/*c* avec 2 molécules par maille élémentaire primitive [1] et ne diffère de la phase α de l'oxygène que par l'inclinaison faible (11°) de l'axe moléculaire de part et d'autre de la normale au plan de base (autour de l'axe d'ordre 2 dans l'hypothèse C 2/*m*, autour de l'axe perpendiculaire à la fois à l'axe d'ordre 2 et à l'axe moléculaire dans l'hypothèse C 2/*c*). Ceci conduit à doubler la dimension de la maille élémentaire de αF_2 dans la direction de l'axe *c* par rapport à celle de αO_2, la maille élémentaire primitive de αO_2 ne contenant donc, elle, qu'une seule molécule d'oxygène.

Si le groupe d'espace est C 2/*m*, les deux molécules ont des positions non équivalentes et sont placées dans deux sites distincts de même symétrie 2/*m*. Si le groupe d'espace est C 2/*c* les deux molécules sont situées dans des sites de symétrie C *i* inférieure à celle du groupe facteur. La théorie des groupes (tableau) prévoit donc dans les deux cas, un

doublement des vibrations actives en Raman puisque α F_2 possède un centre d'inversion et deux molécules par maille élémentaire primitive.

Le fluor utilisé, d'origine « Comhurex », est purifié par distillation ([2]) et contient moins de 300.10^{-6} en O_2 ou N_2. Le dispositif expérimental mis au point s'apparente à celui déjà décrit dans l'étude du liquide ([3]). Une pompe cryogénique assure la circulation du gaz réfrigérant et la canne de transfert est constituée de deux parties raccordables : l'une plonge dans la bouteille d'hélium liquide, la seconde pénètre dans le cryostat « Coderg ».

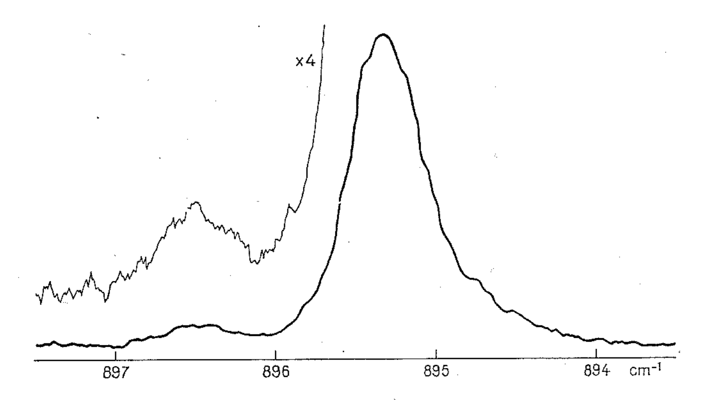


Fig. 1. — Spectre Raman du fluor α dans la région de la vibration interne, à environ 20 K (laser : 200 mW à 6 471 Å; largeur spectrale de fente : 0,5 cm^{-1}).

La figure 1 montre le spectre obtenu à 20 K dans la région de la vibration interne. Deux raies apparaissent séparées d'environ 1,2 cm^{-1}, dans un rapport d'intensité voisin de 1/20. La raie à 895,2 cm^{-1} est très fine et présente une dissymétrie vers les basses fréquences. Sa largeur à mi-hauteur est inférieure à 0,5 cm^{-1}.

Ces observations appellent trois remarques :

1° L'existence d'un motif élémentaire constitué par deux molécules de fluor est confirmée. Le dédoublement de la vibration interne est provoquée par l'effet dynamique ou effet de groupe facteur. Les vibrations en phase et en opposition de phase des deux molécules se situent respectivement à 895,2 et 896,4 cm^{-1}.

2° La faible intensité de la vibration due au couplage intermoléculaire traduit certainement l'angle faible que font entre eux les deux axes moléculaires.

3° La faible variation de fréquence positive par rapport à la fréquence de vibration du gaz (892 cm^{-1}) ([4]) ou du liquide (893 cm^{-1} à 80 K) ([5]) est à attribuer à la forte augmentation de densité à la transition solide β-solide α et à la contribution des forces de répulsion à courte distance. Il n'y a pas d'interactions du type transfert de charge comme dans les phases orthorhombiques des autres halogènes pour lesquels les variations de fréquence à la solidification sont importantes et négatives [([6]), ([7])].

Le spectre dans la région des modes externes est représenté sur la figure 2.

Par leur profil et leur fréquence, les raies à 42,5 et 80 cm^{-1} sont tout à fait semblables à celles observées dans α O_2 et attribuées respectivement aux librations de type B_g et A_g par Cahill et Leroi ([8]).

La raie à 56 cm^{-1} est de même forme mais d'intensité un peu plus faible que celle à 42,5 cm^{-1}; il est possible que ce soit la seconde libration de type B_g. Quant à la seconde libration de type A_g, nous ne l'avons pas mise nettement en évidence car il est probable qu'elle soit aussi large que celle à 80 cm^{-1}, de plus faible intensité et de fréquence supérieure. Elle se situerait alors dans la région du spectre perturbé par les « ghosts » des réseaux aux environs de 95 cm^{-1}.

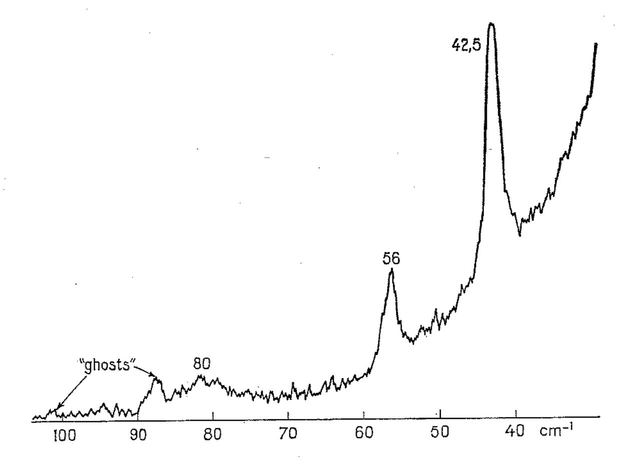


Fig. 2. — Spectre Raman du fluor α dans la région des vibrations de réseau, à environ 20 K (laser : 200 mW à 6 471 Å; largeur spectrale de fente : 0,8 cm^{-1}).

On observe de 40 à 20 K une augmentation de fréquence des vibrations de réseau de 2 cm^{-1} en moyenne, qui s'accorde bien avec la contraction en volume encore importante (1,4 %) remarquée par Meyer et coll. ([1]).

En conclusion : le spectre Raman du fluor α confirme les résultats de radiocristallographie. Ceux-ci n'avaient établi une structure monoclinique de groupe d'espace C 2/*m* ou C 2/*c* qu'avec un facteur de confiance assez élevé en raison des écarts entre intensités observées et calculées du diagramme de rayons X dus au caractère non rigoureusement polycristallin des échantillons.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) L. Meyer, C. S. Barrett et S. C. Greer, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 1302.
([2]) G. Dejachy et J. Gillardeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2747.
([3]) J. C. Barral et O. Hartmanshenn, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 981.
([4]) D. Andrychuk, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 233; *Can. J. Phys.*, 29, 1951, p. 151.
([5]) J. C. Barral, O. Hartmanshenn et P. Rigny, *Chem. Phys. Lett.* (à paraître).
([6]) A. Anderson et T. S. Sun, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 1970, p. 611.
([7]) M. Suzuki, T. Yokoyama et M. Ito, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 3392.
([8]) J. E. Cahill et G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 97.

Service de Documentation,
C. E. A.,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la transformation bainitique isotherme, à* 420°C, *sur la graphitisation par revenu ultérieur dans le cas d'alliages hypereutectoïdes fer-carbone-silicium à* 3,9 % *de silicium.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Schissler** et **Gérard Metauer**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présence d'austénite enrichie ou de ses produits de décomposition provoque la formation de graphite sphéroïdal au cours du revenu faisant suite au traitement bainitique. Ce graphite sphéroïdal a un diamètre inférieur à 3 mμ et il est uniformément réparti.

J. Pomey [1] a déjà précisé que le revenu d'une structure de trempe martensitique provoque l'apparition de graphite diffus de recuit. Cependant, on ne connaissait pas jusqu'ici l'influence du traitement bainitique. Afin d'entreprendre l'étude de celle-ci

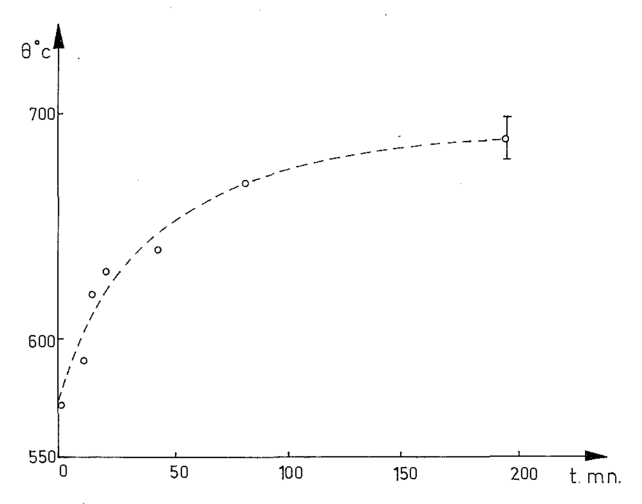


Fig. 1. — Variations de la température de début de graphitisation avec la durée de maintien bainitique.

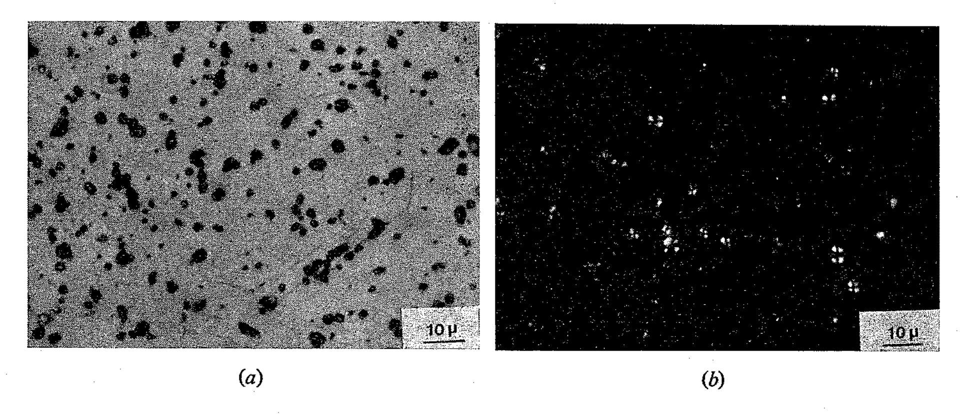
nous avons utilisé des alliages contenant 3,9 % de silicium et en particulier l'alliage à 1,17 % de carbone et 3,9 % de silicium.

Nous avons déjà présenté l'existence de deux étapes distinctes durant la transformation bainitique de ces aciers à 420°C [2]. La première étape conduit à une structure ferrito-austénitique dont l'austénite est enrichie en carbone à un taux de 2 %. Elle se termine après un maintien de 195 mn à 420°C. La deuxième étape donne un agrégat de carbures fins et de ferrite. Cette structure est observée après un maintien de 44 h à 420°C.

Les échantillons subissent un maintien bainitique isotherme à 420°C de durée variable puis sont trempés dans l'eau salée à — 5°C avant de subir un revenu. La température de début de graphitisation est déterminée par dilatométrie en température croissante.

Tous les enregistrements dilatométriques que nous avons effectués montrent que la température de début de graphitisation dépend du degré d'avancement de la réaction bainitique. Elle est en relation directe avec la structure initiale formée pendant la trempe à — 5°C. Nous avons représenté sur la figure 1 l'évolution de la température de début

de graphitisation avec la durée de maintien bainitique de la première étape. On s'aperçoit immédiatement que cette température croît quand la quantité du mélange α'-γ issu de l'austénite de l'alliage de base diminue. Autrement dit, plus la transformation bainitique avance au cours de la première étape, plus la graphitisation a de la peine à



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Revenu à 780°C après maintien bainitique de 44 h à 420°C (chauffage à v = 300°C/h de 20 à 780°C)
(*a*) examen en lumière naturelle;
(*b*) examen en lumière polarisée.

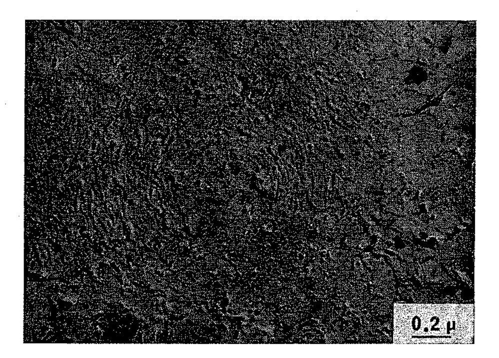


Fig. 3. — Réplique obtenue sur un sphéroïde de graphite.

démarrer. On peut attribuer ce fait à la diminution constante de microtapures de trempe ([3]). De plus, dès que la deuxième étape a commencé, la température de début de graphitisation redescend légèrement puis se stabilise. La présence initiale de carbures accélère donc le processus de graphitisation.

La figure 2 représente la structure d'un échantillon graphitisé après un revenu à 780°C consécutif à un maintien bainitique de 44 h à 420°C. La matrice est ferritique et un examen sur lames minces confirme la présence de ferrite dépourvue de carbures. La dureté est de 250 HV_{30}. Le graphite est très fin et se présente sous la forme de sphérules plus ou moins agglomérés. L'observation en lumière polarisée ne laisse subsister aucun doute : le graphite est sphéroïdal ([4]). Sa taille est assez variable mais au maximum de 3 mμ.

Cette structure est confirmée par un examen de réplique de sphéroïdes au microscope électronique par transmission (*fig.* 3). On note une structure interne qui comprend une multitude d'anneaux centrés formant spirale.

Un revenu effectué sur la structure obtenue à la fin de la première étape provoque également la formation de graphite sphéroïdal. On peut donc conclure que ce type de graphite est directement lié à la décomposition d'austénite enrichie soit directement par maintien bainitique soit au cours du revenu. La structure doit cependant être exempte de martensite. Ainsi, l'austénite enrichie transformée en martensite, par trempe à l'azote liquide, ne donnera naissance qu'au graphite diffus de recuit et non au graphite sphéroïdal. Nous avons retrouvé tous ces résultats sur d'autres alliages hypereutectoïdes contenant 3,9 % de silicium.

On peut donc conclure que la formation du graphite sphéroïdal est liée à la nature des carbures bainitiques. En effet, par revenu après trempe martensitique ou après transformation eutectoïde, on n'observe pas ce type de graphite.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. Pomey, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 63, n° 6, 1966, p. 509.
(2) J. M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1162.
(3) A. Simon, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1269.
(4) B. Vigneron, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1941; B. Vigneron et R. Faivre, *Congrès de Fonderie*, Pont-à-Mousson, 4 mai 1971.

Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*.

MÉTALLURGIE. — *Influence du degré d'hétérogénéité chimique de l'hexaferrite de baryum sur sa croissance discontinue.* Note (*) de MM. **Claude Lacour** et **Max Paulus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Après un rappel de l'origine de la croissance discontinue de l'hexaferrite de baryum (1), nous montrons que le domaine de germination et le nombre de germes dépendent en grande partie du degré d'hétérogénéité chimique de l'agrégat et de sa composition moyenne.

Nous étudions ensuite les conditions de croissance discontinue et définissons son domaine en fonction de la composition et de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux.

Enfin, nous montrons que suivant le type de distribution des compositions des cristaux (aléatoire, non aléatoire) les courbes de croissance discontinue peuvent être très différentes.

1. Introduction. — La croissance discontinue observée dans l'hexaferrite de baryum est provoquée par la présence de monoferrite liquide au sein de l'agrégat (1) qui provient de la fusion, au-delà de 1 315°C, de microphases de monoferrite dues à l'hétérogénéité chimique de l'agrégat.

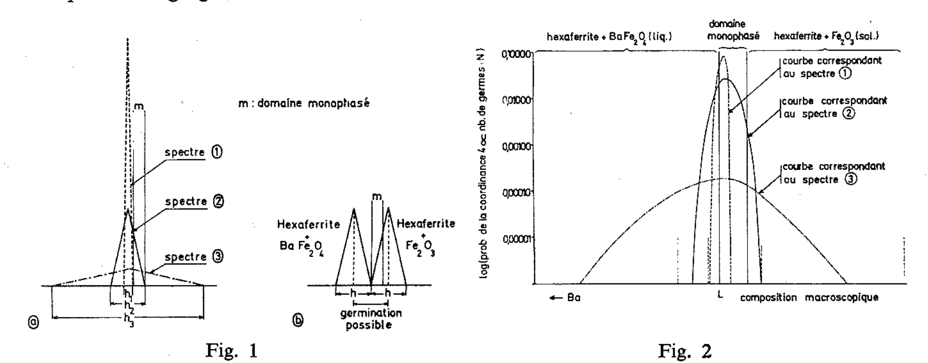


Fig. 1. — Mise en évidence du domaine de germination possible et de l'influence de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux sur ce domaine.

Fig. 2. — Variations du nombre de germes en fonction de la composition macroscopique et de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux pour l'hexaferrite de baryum.

Des calculs statistiques simples ont montré que le nombre de germes potentiels de croissance discontinue est proportionnel au nombre de configurations germinatives constituées d'un cristal avec phase liquide entouré de cristaux d'hexaferrite. Les hypothèses de calcul ont été vérifiées, en considérant, pour une composition donnée de l'agrégat, la répartition expérimentale des compositions des cristaux obtenue à partir d'analyses à la microsonde (1). Nous avons montré en particulier que le nombre de germes : N_g peut s'exprimer par la relation suivante :

$$N_g = \sum_{C=4}^{C=C_m} \frac{ab^C}{(C+1)N^C},$$

a, nombre de cristaux surstœchiométriques en baryum (cristaux avec phase liquide); *b*, nombre de cristaux monophasés d'hexaferrite; N, nombre total de cristaux de l'agrégat;

C, coordinance de la configuration, c'est-à-dire nombre de cristaux monophasés d'hexaferrite en contact direct avec le cristal surstœchiométrique en baryum (cristal avec phase liquide).

Le but de ce travail est de montrer l'influence de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux sur le nombre de germes et sur leur développement ultérieur.

2. Influence de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux sur le nombre de germes. — L'influence de la répartition des compositions des cristaux (a, b) sur le nombre de germes dépendra de la largeur du spectre de distribution et de la composition moyenne de l'agrégat. L'expérience montre, en effet, que le spectre de distribution d'une composition donnée est centré sur cette composition.

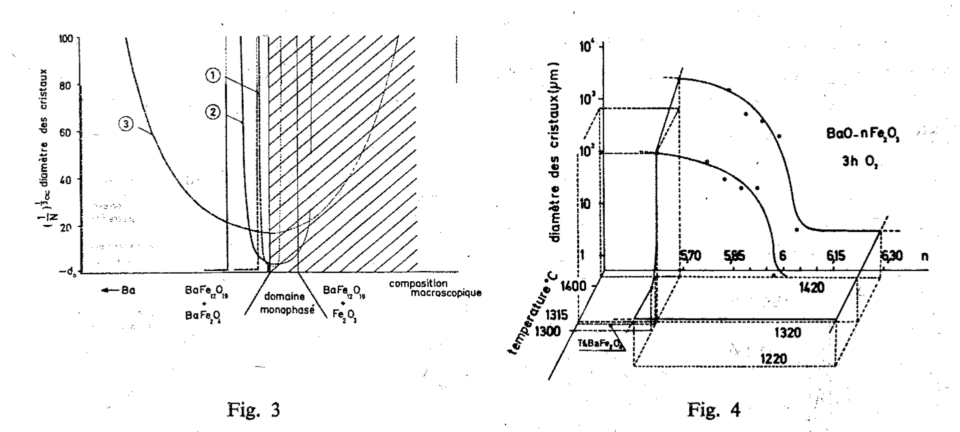


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation du diamètre des cristaux en fonction de la composition macroscopique et de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux pour l'hexaferrite de baryum.

Fig. 4. — Diagramme de croissance de $BaO\text{-}n\,Fe_2O_3$.

Nous avons calculé, à partir d'un modèle simplifié du spectre de distribution des cristaux d'après leur composition (*fig.* 1), les probabilités de la configuration germinative de coordinance 4 ([2]), en fonction de la composition macroscopique et pour trois spectres de distributions des compositions de largeurs différentes (*fig.* 1 *a*) :

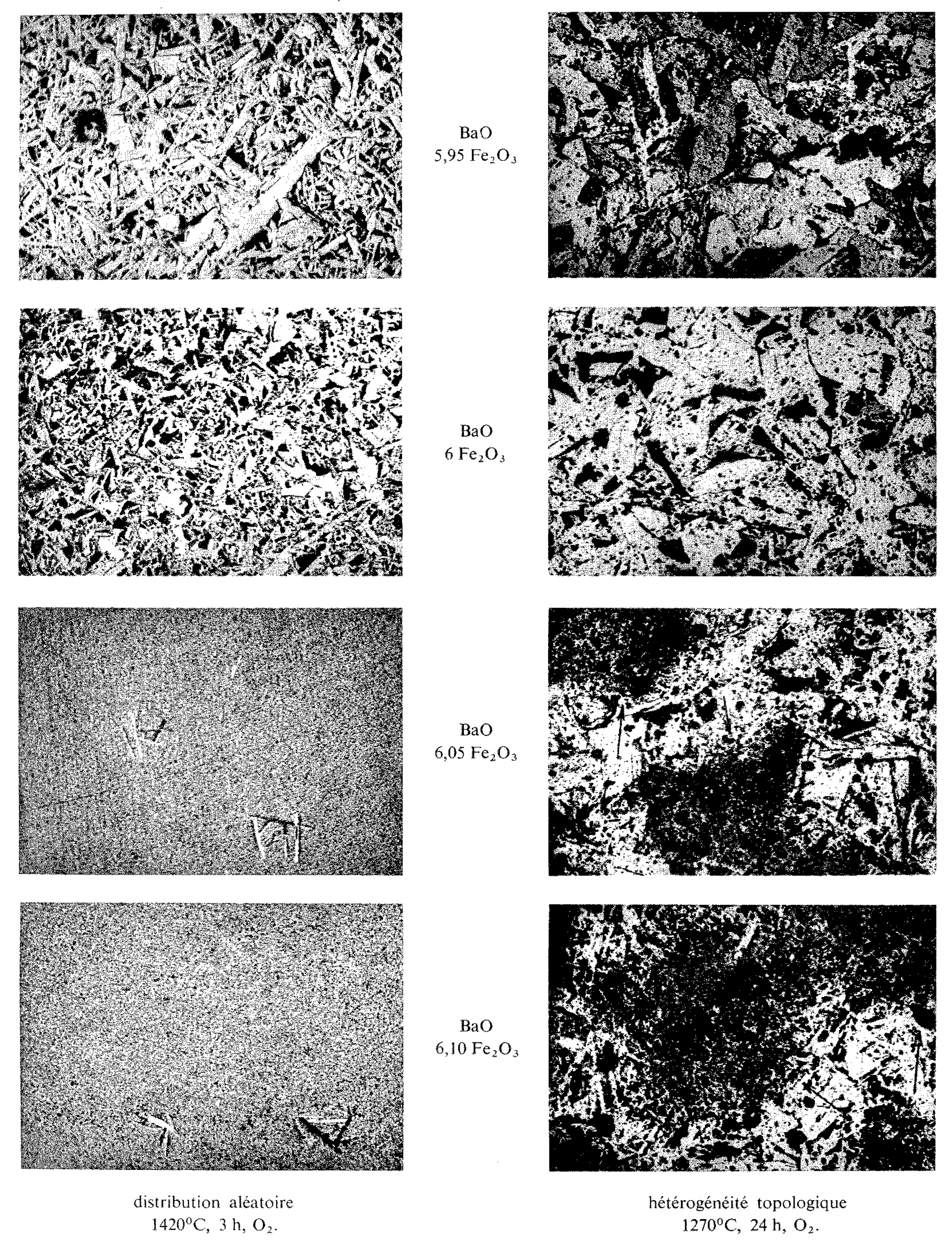
Spectre (1) de largeur h_1 inférieure à celle du domaine monophasé (m);

Spectre (2) *et* (3) de largeurs $h_3 > h_2 > m$.

La figure 1 *b* met en évidence le domaine de compositions moyennes, dans lequel la germination est possible, grâce à la présence simultanée dans l'agrégat de cristaux monophasés et de cristaux biphasés, surstœchiométriques en baryum (matrice d'hexaferrite + microphase $BaFe_2O_4$).

Explication de la Planche

Fig. 5. — Comparaison de la croissance discontinue entre un agrégat à distribution aléatoire des compositions des cristaux (*colonne de gauche*) et un agrégat présentant une hétérogénéité topologique (*colonne de droite*). (G×10.)



distribution aléatoire
1420°C, 3 h, O_2.

hétérogénéité topologique
1270°C, 24 h, O_2.

Fig. 5

Les courbes de la figure 2 qui représentent les variations qualitatives du nombre de germes en fonction de la composition moyenne de l'agrégat pour les trois spectres considérés (*fig.* 1 *a*) montrent clairement l'influence de la largeur du spectre de distribution des compositions des cristaux sur le nombre de germes. On voit en particulier que le domaine de germination sera d'autant plus large que l'écart de composition entre les cristaux de l'agrégat sera plus grand, c'est-à-dire que le degré d'hétérogénéité chimique sera plus élevé et que le nombre maximal de germes sera d'autant plus élevé que la largeur de la distribution des compositions des cristaux sera plus faible.

3. Domaine d'existence de la croissance discontinue. — Mais l'existence de germes n'entraîne pas nécessairement l'apparition d'une croissance discontinue car ils n'ont pas des diamètres suffisants pour que la croissance discontinue se poursuivre à vitesse élevée, à l'état strictement solide du seul fait de la différence de leurs rayons de courbure. La phase liquide devra donc être continuellement présente à leurs joints.

La croissance discontinue dans tout l'échantillon ne sera donc possible qu'à deux conditions :

1° que la dispersion des germes dans l'agrégat soit homogène, en particulier quand l'excès de phase liquide est faible, ce qui implique une distribution aléatoire des cristaux d'une composition donnée dans l'agrégat;

2° que la composition moyenne de l'agrégat soit plus riche en baryum que la composition correspondant à la limite de phase : $BaFe_{12}O_{19}/BaFe_{12}O_{19} + BaFe_2O_4$ représentée par le point L sur la figure 2.

4. Variations du diamètre des cristaux en fonction de la composition moyenne de l'agrégat. — 1° *Distribution aléatoire des compositions des cristaux.* — Les deux conditions précédentes étant supposées remplies, les gros cristaux vont occuper, tout le volume de l'échantillon; leur diamètre étant une fonction inverse de leur nombre. Les courbes qualitatives de la figure 3, obtenues à partir du nombre de germes probables de la figure 2, donnent le diamètre des cristaux en fonction de la composition de l'agrégat pour les trois spectres considérés.

Elles montrent que le diamètre des cristaux croît avec la concentration en baryum, ce que confirme l'expérience (*fig.* 4) et que le domaine de croissance discontinue est d'autant plus petit que le spectre de distribution des compositions des cristaux est étroit.

2° *Distribution non aléatoire des compositions des cristaux.* — L'élargissement du spectre des compositions, qui est obtenu par un mélange moins efficace des éléments de base du mélange, s'accompagne généralement d'une répartition non aléatoire des cristaux d'une composition donnée, qui conduit à l'existence d'amas macroscopiques de cristaux de compositions voisines; c'est-à-dire à une hétérogénéité topologique de l'agrégat. Ainsi, quand la distribution est aléatoire, les macrophotographies de la colonne de gauche de la figure 5 montre un arrêt de la croissance discontinue des cristaux pour une composition voisine de BaO-6 Fe_2O_3. Par contre, quand il existe une hétérogénéité topologique, ce qui est le cas des macrophotographies de la colonne de droite de la même figure, cette discontinuité du diamètre des cristaux, disparaît. Dans ce deuxième type d'agrégat les gros cristaux de croissance discontinue n'occupent qu'un volume partiel de l'échantillon. Les domaines à petits cristaux ont un volume croissant avec la teneur en fer et se présentent sous la forme de zones très poreuses indiquées par des flèches sur les deux macrophotographies du bas de la colonne de droite de la figure 5.

En fait, l'hétérogénéité topologique est présente dans tous les agrégats à des degrés divers, ce qui explique la différence entre les courbes expérimentales (*fig.* 4) et les courbes théoriques de la figure 3.

Par ailleurs, dans le cas d'un agrégat à hétérogénéité topologique, la composition des agglomérats au sein de l'agrégat peut être suffisamment éloignée de la composition moyenne pour faire apparaître une nouvelle phase active, plus riche en baryum que le monoferrite, et de point de fusion plus bas. Elle provoque une croissance discontinue à une température < 1 270°C au lieu de 1 315°C dans le cas de l'agrégat à répartition aléatoire des cristaux. La nature de cette phase n'a pas été déterminée expérimentalement. Cependant, d'après le diagramme de Van Hook ([3]), elle correspondrait à $BaFeO_{2,5}$. Cette différence de température de fusion justifie les températures de traitement différentes de la figure 5.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) C. Lacour et M. Paulus, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 919.

([2]) Notre but ici n'étant pas de faire une détermination quantitative mais d'étudier simplement l'évolution qualitative du nombre de germes, nous nous sommes limités à la coordinance 4, les coordinances supérieures conduisant à un nombre de germes très faibles.

([3]) H. J. Van Hook, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 1964.

Groupe d'Études et de Synthèse des Microstructures,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

RADIOCRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique du ferrocène* Fe $(C_5H_5)_2$ *entre* 295 *et* 80 K. Note (*) de MM. **Jean-François Berar** et **Gilbert Calvarin**, présentée par M. Paul Lafitte.

La diffraction des rayons X montre qu'en dessous de 165 K le réseau du ferrocène devient triclinique. Les paramètres de ce réseau ont été calculés à 80 K.

Les études par diffraction des rayons X ([1]) et des neutrons ([2]) montrent qu'à température ambiante la maille cristalline du ferrocène Fe $(C_5H_5)_2$ est monoclinique, mais que sa structure est désordonnée, son groupe spatial de symétrie étant globalement $P\,2_1/a$. Des mesures calorimétriques ([3]) ont mis en évidence un changement de phase du ferrocène, à 164 K, correspondant à une transition ordre-désordre. L'un de nous ([4]) a déjà montré que cette transition se traduit sur les diagrammes de diffraction des rayons X de la phase ordonnée par une perte de symétrie.

Cette Note a pour objet de préciser la maille du ferrocène en dessous de la température de transition.

Les diagrammes de diffraction des rayons X par une poudre de ferrocène ont été enregistrés à différentes températures, comprises entre 80 et 295 K, au moyen d'une chambre cryostatée munie de dispositifs de réglage en position de l'échantillon ([5]).

Comme le montre la figure, le diagramme enregistré à 295 K diffère de celui obtenu à 80 K. Sur ce dernier, les raies $(\bar{2}11)$, (210) et $(\bar{1}21)$ sont dédoublées et les raies (120), (021) sont nettement élargies; par contre la raie (111) n'est pas modifiée. Ce diagramme n'est indexable qu'à partir d'une maille triclinique dont les paramètres a, b, c et β « rappellent » le réseau monoclinique et les angles α et γ caractérisent le dédoublement des plans (hkl) en (hkl) et $(h\bar{k}l)$ dans un réseau triclinique.

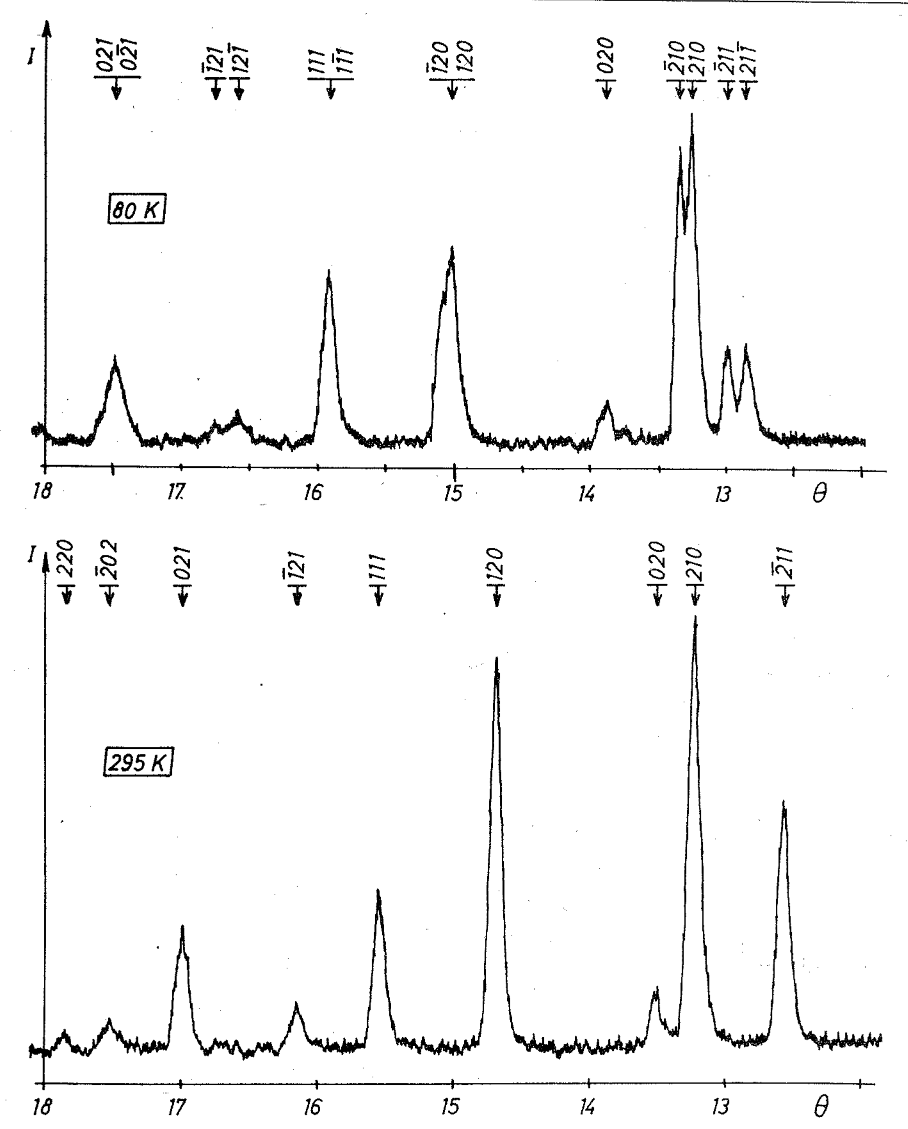
Nous avons calculé, à partir des distances réticulaires expérimentales, les paramètres de la maille monoclinique à 295 K et ceux de la maille triclinique à 80 K. Les valeurs sont portées dans le tableau I.

TABLEAU I

Paramètres de la maille du ferrocène à 80 *et* 295 K

295 K		80 K	
$a = 10,59$ Å,		$a = 10,53$ Å,	$\alpha = 90,5°$
$b = 7,64$ Å,	$\beta = 121,1°$	$b = 7,52$ Å,	$\beta = 119,9°$
$c = 5,96$ Å,		$c = 5,71$ Å,	$\gamma = 89,4°$

Dans le tableau II nous donnons, à 295 et à 80 K, une liste des distances réticulaires calculées, des angles de Bragg calculés et observés, pour la longueur d'onde K_α du cobalt. La valeur des angles θ_{calc}, à 80 K explique parfaitement le diagramme obtenu à cette température. En effet, les raies dédoublées $(\bar{2}11)$, (210), $(\bar{1}21)$ sont celles pour lesquelles l'écart calculé est supérieur à 10/100 de degré θ, les raies ayant un écart inférieur, (120), (021), ne sont qu'élargies et la raie (111) reste fine car l'écart calculé est nul.



Extraits des diagrammes de diffraction des rayons X du ferrocène à 295 et 80 K.

Nous donnons dans le tableau III, pour quelques raies caractéristiques et à diverses températures, soit la largeur à mi-hauteur, soit la valeur de dédoublement X [notée dans le tableau D (x)] mesurées sur les diagrammes en centièmes de degré θ. L'examen de ce tableau montre que le changement de maille a lieu à la température de transition. En effet, à partir de 165 K les raies s'élargissent puis se dédoublent progressivement quand la température décroît. La raie (001) qui est unique, conserve la même largeur dans tout le domaine de température étudié.

Ces résultats montrent que la maille du ferrocène qui est monoclinique jusqu'à la température de transition de phase devient triclinique au-dessous.

TABLEAU II

Distances réticulaires et angles de Bragg à 295 et 80 K

295 K				80 K			
h k l	d_{calc} (Å)	θ_{calc}	θ_{obs}	*h k l*	d_{calc} (Å)	θ_{calc}	θ_{obs}
1 1 0	5,844	8,81	8,80	1 1 0	5,823	8,84	8,87
				1 $\bar{1}$ 0	5,783	8,90	
0 0 1	5,108	10,09	10,11	0 0 1	4,953	10,41	10,39
$\bar{2}$ 0 1	4,856	10,62	10,61	$\bar{2}$ 0 1	4,730	10,91	10,90
				1 1 $\bar{1}$	4,565	11,31	
$\bar{1}$ 1 1	4,697	10,99	10,98	2 0 0	4,563	11,31	11,33
2 0 0	4,535	11,38	11,38	$\bar{1}$ 1 1	4,525	11,41	
				2 1 $\bar{1}$	4,024	12,85	12,84
$\bar{2}$ 1 1	4,099	12,61	12,60	$\bar{2}$ 1 1	3,984	12,98	12,98
				2 1 0	3,913	13,22	13,23
2 1 0	3,900	13,27	13,27	$\bar{2}$ 1 0	3,889	13,31	13,32
0 2 0	3,821	13,55	13,56	0 2 0	3,760	13,77	13,77
				1 2 0	3,485	14,88	14,91
1 2 0	3,521	14,73	14,73	$\bar{1}$ 2 0	3,468	14,96	
				1 $\bar{1}$ 1	3,288	15,80	15,78
1 1 1	3,335	15,57	15,57	1 1 1	3,287	15,80	
				1 2 $\bar{1}$	3,153	16,49	16,45
$\bar{1}$ 2 1	3,216	16,16	16,14	$\bar{1}$ 2 1	3,126	16,64	16,61
				0 $\bar{2}$ 1	3,000	17,36	17,38
0 2 1	3,059	17,01	17,00	0 2 1	2,989	17,43	

TABLEAU III

Évolution des largeurs à mi-hauteur en fonction de la température

	T (K)									
h k l	295	220	185	165	155	145	135	120	100	80
0 0 1	10	10	11	11	11	10	10	10	11	10
1 1 0	8	11	11	13	14	15	14	15	15	16
2 1 0	12	12	11	13	16	16	16	18	19	D (9)
$\bar{2}$ 1 1	12	12	12	14	20	20	D (8)	D (10)	D (11)	D (14)
$\bar{1}$ 2 1	14	13	13	14	18	22	24	D (10)	D (13)	D (16)
1 2 0	13	13	13	13	16	16	16	16	17	16

Des expériences de diffraction des rayons X de haute précision sont en cours pour étudier l'évolution structurale du ferrocène au voisinage de la température de transition et sa conformation dans la phase ordonnée.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL et A. RICH, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 373.
(2) B. T. M. WILLIS, A. E. R. E. Report (Harwell) R 3708, 1961.
(3) J. W. EDWARDS, G. L. KINGTON et R. MASSON, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 660.
(4) G. CALVARIN, *Thèse d'État*, Rennes, 1970.
(5) G. CALVARIN et D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.*, 3, 1972, p. 480.

Laboratoire de Chimie physique du Solide,
C. S. P.,
Université de Paris XIII
et École Centrale,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage des produits de l'hydrolyse acide de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Gal**, **Jean-Paul Martinat** et **Théophile Yvernault**, présentée par M. Henri Normant.

Nous indiquons les méthodes d'analyse que nous avons utilisées pour doser le HMPT et les trois acides qui se forment au cours de son hydrolyse acide en milieu aqueux.

L'hydrolyse du HMPT a déjà été étudiée par Heath et coll. (1) en milieu acide à différentes températures, après que les mêmes auteurs aient montré la stabilité de ce composé en milieu neutre ou basique. Nous avons repris cette étude en utilisant des techniques d'analyse différentes, dans le but d'étudier le mécanisme de cette hydrolyse. Il est en effet très remarquable de constater que s'il existe de nombreuses publications relatives à l'étude du mécanisme d'hydrolyse des mono et diamides homologues du HMPT, il n'existe aucun

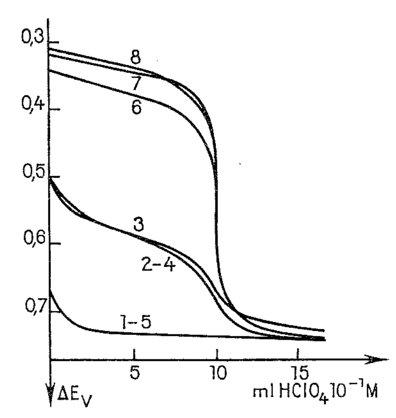


Fig. 1. — Dosage potentiométrique dans l'acide acétique (teneur en eau inférieure à 100 mg/l) de différentes bases 0,11 M par une solution acétique d'acide perchlorique 0,11 M (électrode de référence).

1 : acide acétique seul; 2 : HMPT; 3 : N, N-diméthylacétamide; 4 : urée; 5 : octaméthylpyrophosphotétramide; 6 : acétate de sodium; 7 : pyridine; 8 : diméthylamine.

renseignement sur les dérivés triamidés, ni sur le HMPT et ses produits d'hydrolyse, si l'on excepte pour ces derniers les travaux précédemment indiqués (1) ainsi que ceux de J. Normant et coll. (2) sur l'hydrolyse du complexe HCl-HMPT.

On peut, selon Heath, envisager en milieu acide l'ensemble des réactions suivantes, en tenant compte qu'en milieu neutre, seul le HMPT n'est pas hydrolysé :

$$\underset{\text{(I)}}{[N(CH_3)_2]_3PO} + H_3O^+ \overset{k_1}{\rightarrow} (CH_3)_2NH_2^+ + \underset{\text{(II)}}{[N(CH_3)_2]_2PO(OH)},$$

$$\underset{\text{(II)}}{[N(CH_3)_2]_2PO(OH)} + H_3O^+ \overset{k_2}{\rightarrow} (CH_3)_2NH_2^+ + \underset{\text{(III)}}{[N(CH_3)_2]PO(OH)_2},$$

$$[N(CH_3)_2]_2PO(OH)+H_2O \rightarrow [N(CH_3)_2]PO(OH)_2+(CH_3)_2NH \quad (k_{2H_2O}),$$
$$[N(CH_3)_2]PO(OH)_2+H_3O^+ \xrightarrow{k_3} (CH_3)_2NH_2^+ + H_3PO_4,$$
$$[N(CH_3)_2]PO(OH)_2+H_2O \rightarrow (CH_3)_2NH+H_3PO_4 \quad (k_{3H_2O}).$$

Alors que Heath s'est limité au dosage de la diméthylamine formée, après l'avoir distillée du milieu réactionnel, nous avons préféré doser les composés (I), (II), (III), afin de pouvoir étudier simultanément l'hydrolyse du HMPT et de ses dérivés hydroxylés, ce que ne permet pas le seul dosage de la diméthylamine.

Dosage du HMPT. — Le HMPT est extrait de la solution au moyen de chloroforme, le chloroforme est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Le HMPT dont la tension

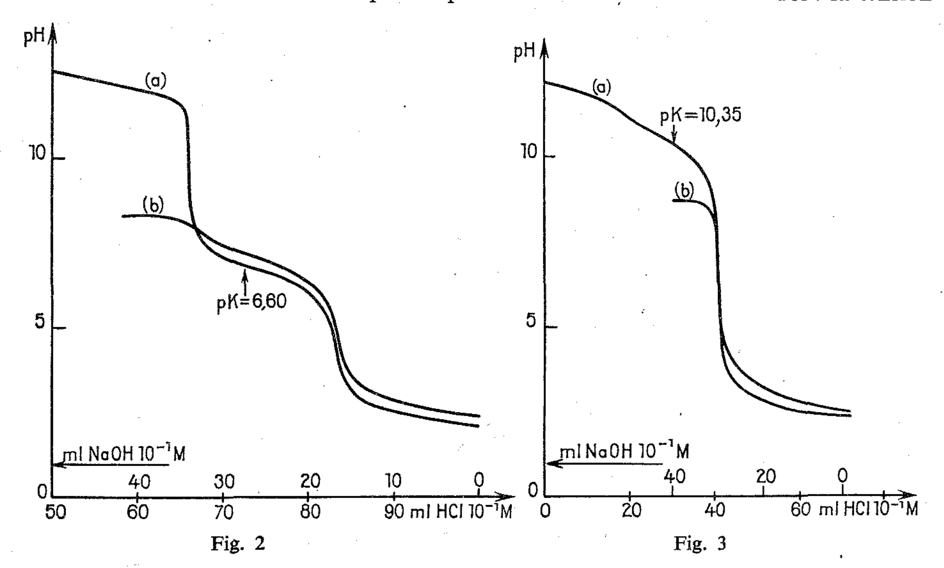


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Dosage acidobasique de 1,7.10⁻³ mole de $[N(CH_3)_2]_2PO(Cl)$ + 100 ml de soude décinormale
(*a*) Dosage direct par HCl 10^{-1} M;
(*b*) Dosage en retour par NaOH 10^{-1} M après addition d'un excès de nitrate d'argent.

Fig. 3. — Dosage acidobasique de 1,7.10⁻³ mole de $[N(CH_3)_2]PO(Cl)_2$ + 100 ml de soude décinormale.
(*a*) Dosage direct par HCl 10^{-1} M;
(*b*) Dosage en retour par NaOH 10^{-1} M après addition d'un excès de nitrate d'argent.

de vapeur est faible (0,07 mm de mercure à 30°C) ([3]) est alors repris par 20 ml d'acide acétique anhydre et dosé par une solution étalon d'acide perchlorique dans l'acide acétique, le point équivalent étant déterminé au pHmètre à l'aide d'une électrode de verre ordinaire. Sur la figure 1 on peut remarquer que le HMPT se comporte comme une monobase dans l'acide acétique, de force voisine de celle de l'urée et du N, N-diméthylacétamide; contrairement à ce qui avait été indiqué auparavant [([4]), ([5])].

Dosage d'un mélange de $[N(CH_3)_2]_2PO(OH)$, $[N(CH_3)_2]PO(OH)_2$, H_3PO_4 en présence de $HClO_4$. — Le mélange de ces trois acides est dosé en milieu aqueux. Nous avons dû au préalable déterminer les pK des composés (II) et (III).

a. Détermination du pK de (II). — Cet acide a été préparé à partir du dérivé chloré correspondant. Compte tenu de son instabilité, nous l'avons obtenu à 0°C en hydrolysant

le dérivé chloré par un excès connu de soude. Le mélange est alors porté à 20°C et dosé par une solution décinormale d'acide chlorhydrique (*fig.* 2).

Nous avons pu déterminer ainsi pK = 6,6 (force ionique 0,05). La présence de nitrate d'argent modifie peu la courbe de dosage.

b. Détermination des pK de (III). — Nous avons adopté le même mode opératoire; il convient d'effectuer rapidement le dosage car la décomposition en orthophosphate de sodium est déjà rapide à 20°C.

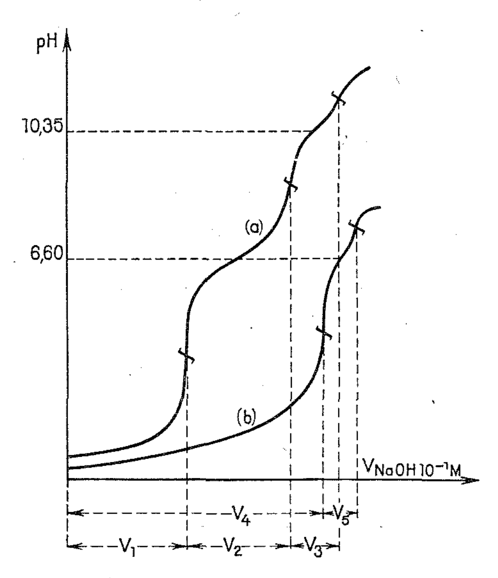


Fig. 4. — Dosage acidobasique d'un volume v d'une solution aqueuse des acides : $HClO_4$, H_3PO_4, $[N(CH_3)_2]_2PO(OH)$ et $[N(CH_3)_2]PO(OH)_2$.

(*a*) Dosage par NaOH 10^{-1} M;

(*b*) Dosage par NaOH 10^{-1} M après addition de nitrate d'argent.

Nous avons pu déterminer ainsi :

$$\begin{matrix} pK_2 < 3 \\ pK_1 = 10,3 \end{matrix} \quad \text{(force ionique 0,07).}$$

La présence de nitrate d'argent modifie peu la courbe de dosage (*fig.* 3).

c. Méthode de dosage (*fig.* 4). — Une première prise d'essai est dosée par la soude. Une seconde prise d'essai est dosée par la soude en présence de nitrate d'argent; dans ces conditions la formation d'orthophosphate d'argent insoluble permet de doser trois acidités fortes pour l'acide phosphorique.

Il suffit alors de résoudre le système d'équations suivant :

$$v_1 = k.([HClO_4]+[H_3PO_4]+[(N(CH_3)_2)PO(OH)_2]),$$

$$v_2 = k.([H_3PO_4]+[(N(CH_3)_2)_2PO(OH)]),$$

$$v_3 = k.[(N(CH_3)_2)PO(OH)_2],$$

$$v_5 = k.[(N(CH_3)_2)_2PO(OH)].$$

Nous avons pu obtenir ainsi une précision de l'ordre de 1 % sur les valeurs des concentrations des différentes espèces en présence dans un tel mélange.

Remarque. — Dans le milieu réactionnel, la présence de diméthylamine ne permet pas d'apprécier le volume v_3, celui-ci est déterminé en tenant compte du dosage de HMPT, en faisant le bilan du phosphore.

En conclusion, nous pensons avoir montré dans cette première Note, qu'il était possible de doser de façon simple le HMPT et ses dérivés hydroxylés lors de l'étude cinétique de leur hydrolyse. Nous avons en outre fourni des indications sur la valeur des pK des acides formés et précisé que dans l'acide acétique, le HMPT était une monobase de force voisine de celle de l'urée et du N,N-diméthylacétamide.

(*) Séance du 30 juillet 1973.

(1) D. F. Heath et P. Casapieri, *Trans. Faraday. Soc.*, 47, 1951, p. 1093.
(2) J. F. Normant et H. Deshayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1001.
(3) J. L. O'Brien et C. Niemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1386.
(4) C. Madic et B. Trémillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1634.
(5) Dans une publication ultérieure nous préciserons comment (en accord avec les auteurs) nous avons pu expliquer cette divergence.

Laboratoire de Chimie générale et analytique,
U. E. R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des traces d'eau sur la solvatation du chlorure ferrique par l'acide cyanhydrique et les nitriles.* Note (*) de MM. **Georges Constant, Jean-Claude Daran** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction du chlorure ferrique par les nitriles cesse si ces solvants sont parfaitement desséchés. Des composés cristallisés, rouges, de formule $FeCl_3$, n RCN ($1,7 < n < 3$), sont alors obtenus, n dépendant de la nature du nitrile. Une étude cristallographique préliminaire entreprise sur un monocristal de formule $FeCl_3$, 1,7 C_2H_5CN, montre que la maille est monoclinique :

$a = 9{,}47 \pm 0{,}03$ Å, $b = 16{,}72 \pm 0{,}04$ Å, $c = 22{,}73 \pm 0{,}07$ Å, $\beta = 112°{,}60 \pm 0{,}16$, $P\,2_1/c$.

Elle contient huit tétraèdres $(FeCl_4)^-$ pour quatre octaèdres $[FeCl\,(NCC_2H_5)_5]^{2+}$.

Les nitriles manifestent vis-à-vis des métaux de transition à leur degré d'oxydation maximal un pouvoir réducteur certain. Il se traduit par le fait que les composés jaune-vert obtenus en dissolvant du chlorure ferrique dans l'acétonitrile, le propionitrile ou le benzonitrile, contiennent exactement un atome de fer II pour deux atomes de fer III [(1), (2)]. En effet leur formule est $(Fe^{III}Cl_4)_2\,[Fe^{II}\,(NCR)_6]$. Dans le cas de l'acide cyanhydrique, qui n'est autre que le nitrile de l'acide formique, la formule est la même à l'exception du rapport Fe II/Fe total qui peut varier d'une manière continue, par suite d'une non-stœchiométrie due à une proportion variable de protons (3).

Le mécanisme de cette oxydoréduction n'est pas connu. Cependant, après de nombreuses préparations effectuées tant avec l'acide cyanhydrique qu'avec des nitriles, nous avons constaté que deux facteurs jouent un rôle déterminant dans la vitesse de réduction. Ce sont d'une part la présence d'eau, et d'autre part la lumière. Nous avons donc très énergiquement desséché les nitriles en les mettant au contact d'anhydride phosphorique fraîchement sublimé pendant un jour. La teneur en eau résiduelle, mesurée par spectrométrie de masse, est alors inférieure à 0,05 % en poids, limite de détection de l'appareil.

Avec un solvant ainsi desséché, et en conservant la solution réactionnelle à l'abri de la lumière, on peut préparer des composés d'addition différents de ceux obtenus lorsque les nitriles contiennent de petites quantités d'eau. Ils se présentent sous la forme de cristaux très instables de couleur rouge. Des traces d'humidité les décomposent, ainsi que la lumière et la chaleur. C'est pourquoi il n'a pas été possible d'enregistrer leurs spectres d'absorption en lumière infrarouge, visible, ou ultraviolette.

TABLEAU I

Résultats analytiques : les rapports font intervenir des nombres d'atomes

$FeCl_3$ + L	Cl/Fe	L/Fe
$FeCl_3 + HCN$	$3{,}04 \pm 0{,}10$	1,83
$FeCl_3 + CH_3CN$	$2{,}83 \pm 0{,}09$	1,84
$FeCl_3 + CH_2ClCN$	$4{,}73 \pm 0{,}20$	1,79
$FeCl_3 + C_2H_5CN$	$3{,}07 \pm 0{,}12$	1,70
$FeCl_3 + C_6H_5CN$	$3{,}00 \pm 0{,}15$	3,0

Ces cristaux ont été analysés chimiquement. Les différents résultats sont résumés dans le tableau I. Le nombre d'atomes de chlore pour un atome de fer est toujours voisin de 3, ce qui établit la seule présence de fer III. Les nitriles ont perdu leur pouvoir réducteur.

La valeur du nombre de molécules de coordinat pour un atome de fer est surprenante puisqu'elle varie de 1,7 à 3 suivant les composés. Cette dispersion pourrait s'expliquer par l'instabilité des produits qui peut introduire une erreur importante et difficile à évaluer. A partir de l'analyse chimique, il est donc difficile de savoir si la nature du nitrile influe sur la formule du composé d'addition. Une étude par diffraction des rayons X devrait permettre de conclure.

TABLEAU II

Densités et mailles cristallines

$FeCl_3$, $n\,CH_3CN$:			
$d_{exp} = 1{,}58$	Orthorhombique	$a = 13{,}46$ (3)	
$d_{calc} = 1{,}52$ ($n = 1{,}7$)	$Pna2_1$ ou $Pnma$	$b = 10{,}08$ (2)	
$1{,}60$ ($n = 2{,}0$)		$c = 14{,}88$ (3)	
$FeCl_3$, $n\,CH_2ClCN$:			
$d_{exp} = 1{,}80$	Triclinique	$a = 10{,}00$ (1)	$\alpha = 114{,}83$ (15)
$d_{calc} = 1{,}67$ ($n = 1{,}7$)	P 1 ou P $\bar{1}$	$b = 13{,}21$ (2)	$\beta = 124{,}65$ (15)
$1{,}80$ ($n = 2{,}0$)		$c = 11{,}77$ (2)	$\gamma = 103{,}81$ (10)
$FeCl_3$, $n\,C_2H_5CN$:			
$d_{exp} = 1{,}52$	Monoclinique	$a = 9{,}47$ (3)	
$d_{calc} = 1{,}53$ ($n = 1{,}7$)	$P\,2_1/c$	$b = 16{,}72$ (4)	$\beta = 112{,}60$ (16)
$1{,}62$ ($n = 2{,}0$)		$c = 22{,}73$ (7)	
$FeCl_3$, $n\,C_6H_5CN$:			
$d_{exp} = 1{,}39$	Triclinique	$a = 10{,}03$ (4)	$\alpha = 101{,}14$ (17)
$d_{calc} = 1{,}38$ ($n = 2{,}5$)	P 1 ou P $\bar{1}$	$b = 23{,}99$ (10)	$\beta = 96{,}18$ (15)
$1{,}55$ ($n = 3{,}0$)		$c = 10{,}80$ (4)	$\gamma = 127{,}94$ (30)

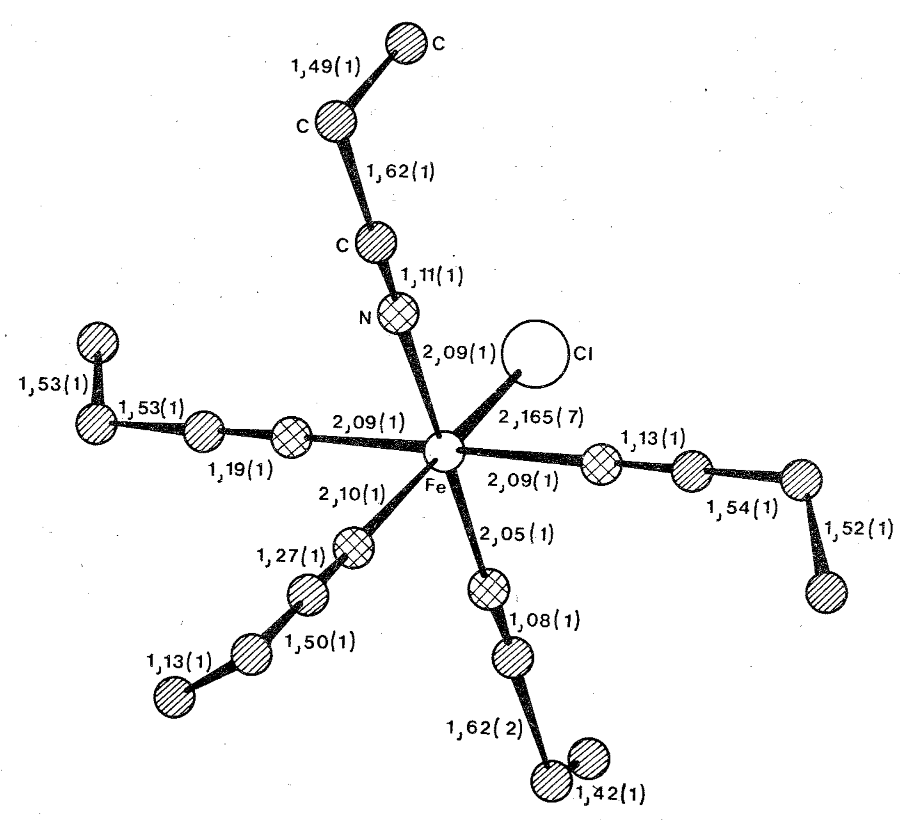
Dans un premier temps, la détermination des mailles cristallines conduit aux densités calculées indiquées sur le tableau II. Ces valeurs semblent en bon accord avec les formules chimiques envisagées à partir de l'analyse, à l'exception toutefois du composé obtenu dans le benzonitrile : en effet si l'analyse chimique suggère 3 coordinats pour un atome de fer, la mesure de la densité effectuée sur des monocristaux conduit à 2,5 coordinats.

Dans un deuxième temps, nous avons entrepris de résoudre la structure d'un cristal de formule approximative $FeCl_3$, 1,7 C_2H_5CN. Les conditions d'utilisation du diffractomètre sont celles que nous avons déjà décrites [4]. 1797 réflexions (h, k, l) sont enregistrées à la température ambiante jusqu'à un angle de Bragg maximal de 18°. Cette faible valeur est liée à l'instabilité du cristal qui impose d'effectuer les mesures le plus rapidement possible.

La structure est résolue en utilisant la méthode directe des signes [5]. Après affinement par moindres carrés des différents paramètres variables, le rapport de convergence défini par $R = \sum \| F_o | - | F_c \| / \sum | F_o |$ où F_o et F_c représentent respectivement les facteurs de structure observés et calculés, se stabilise à 0,054. Seules les taches dont l'intensité est supérieure au fond continu sont utilisées pour évaluer la valeur finale de R.

Malheureusement, la résolution de la structure a été perturbée par le fait qu'il n'a pas été possible de trouver un cristal non maclé. Ceci impose l'élimination de 235 données

perturbées par la macle. Malgré cela une mauvaise localisation des atomes de carbone des groupements C_2H_5 apparaît, comme le montrent les distances C—C irréalistes portées sur la figure. Cette difficulté est sans doute liée au petit nombre de données par variables, à savoir 5. Cette étude devra être reprise. Néanmoins un résultat est clair : la maille contient huit tétraèdres $(FeCl_4)^-$ pour quatre octaèdres $[FeCl(NCC_2H_5)_5]^{2+}$ (*fig.*). On retrouve le rapport L/Fe = 1,7 de l'analyse chimique.



Distances interatomiques dans l'octaèdre $[FeCl(NCC_2H_5)_5]^{2+}$.
Ces valeurs sont obtenues à partir d'une étude préliminaire réalisée sur un cristal maclé.

L'existence d'un ion octaédrique monochloré du fer est en accord avec les travaux de Drago et coll. [(6), (7)] sur la solvatation du chlorure ferrique par des solvants S non aqueux polaires. En effet ces auteurs postulent la formation d'ions $(FeCl_{3-x}S_{3+x})^{x+}$ et $(FeCl_4)^-$. La présence d'un ion du type $(FeCl_2S_4)^+$ a été établie cristallographiquement par Cotton et coll. (8) qui ont étudié la structure de $FeCl_3$, $2(CH_3)_2SO$. La présente Note rapporte le cas d'un octaèdre $(FeClS_5)^{2+}$.

On pourrait alors extrapoler ces résultats aux cristaux préparés avec HCN, CH_3CN, CH_2ClCN. S'ils doivent répondre à la formule $FeCl_3$, 2 RCN, il est logique de penser qu'ils correspondent à des octaèdres $[FeCl_2(NCR)_4]^+$. Toutefois, les résultats relatifs au composé contenant du benzonitrile restent incertains, donc difficiles à interpréter. Sans doute l'étude cristallographique en cours fournira une interprétation.

Ainsi, en toute rigueur, il est délicat d'assigner une formule définitive à ces composés avant une étude structurale complète par diffraction des rayons X. Seule la formule $(FeCl_4)_2\,[FeCl\,(NCC_2H_5)_5]$ est sûre. Le point capital reste cependant l'influence des faibles quantité d'eau sur la solvatation du chlorure ferrique par les nitriles; elles provoquent une oxydoréduction.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) B. J. Hathaway et D. G. Holah, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2408.
(2) G. Constant, J. C. Daran et Y. Jeannin, *J. Organometal. Chem.*, 40, 1972, p. 353.
(3) G. Constant, J. C. Daran et Y. Jeannin, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 421.
(4) G. Constant, J. C. Daran et Y. Jeannin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (à paraître).
(5) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(6) R. S. Drago, R. L. Carlson et K. F. Purcell, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 15.
(7) D. W. Meek et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4322.
(8) M. J. Bennet, F. A. Cotton et D. L. Weaver, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 581.

Université Paul Sabatier,
Unité
de Chimie inorganique
et
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 160,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Table des distances « métal-soufre » en coordination* 4 *et* 6. Note (*) de M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une table des distances « métal-soufre » de cations en coordinence 4 et 6 est proposée. Deux exemples d'utilisation sont donnés.

Le concept d'invariance de la distance « anion-cation » appliqué aux structures cristallines, wurtzite, blende, spinelle, NaCl et $NaFeO_{2\alpha}$ [(1), (2)] permet d'atteindre les distances « métal-soufre » en coordinence 4 et 6 d'un grand nombre de cations. Les résultats de nos calculs sont rassemblés dans le tableau I. Nous conviendrons de désigner par α les distances « métal-soufre » en coordinence 4 et par β les distances « métal-soufre » en coordinence 6.

TABLEAU I

Distances « métal-soufre » de cations en coordination 4 *et* 6

Cations	α (Å)	β (Å)	Cations	α (Å)	β (Å)	Cations	α (Å)	β (Å)
Li^{+}.....	–	$2,73_2$	Ni^{+2}...	2,290	2,441	Sn^{+4}....	(2,30)	2,470
Na^{+}.....	–	$2,90_8$	Cu^{+2}...	2,27	$2,44_0$	Sb^{+3}....	–	2,869
Mg^{+2}...	2,472	2,601	Zn^{+2}...	3,349	(2,495)	Cs^{+}.....		3,442
Al^{+3}....	2,200	2,392	Ga^{+3}...	2,270	(2,44)	Ba^{+2}....	–	3,194
Si^{+4}.....	–	2,200	Fe^{+3}...	2,22	–	La^{+3}....	–	2,970
K^{+}.....	–	3,169	Co^{III}....	–	2,208	Hf^{+4}....	–	2,458
Ca^{+2}....	–	2,848	Rb^{+}....	–	3,308	Hg^{+2}....	2,528	(2,72)
Sc^{+3}....	–	2,585	Sr^{+2}....	–	3,010	Bi^{+3}....	–	2,866
Ti^{+4}....	–	$2,32_0$	Y^{+3}....	–	2,750	Ce^{+4}....	–	2,710
Cr^{+2}....	–	2,515	Zr^{+4}...	–	2,477	Eu^{+2}....	–	2,983
Mn^{+2}....	2,436	2,612	Ag^{+}....	$2,59_8$	2,778	Yb^{+2}...	–	2,848
Fe^{+2}....	2,360	2,541	Cd^{+2}...	2,522	2,736	Sm^{+2}...	–	2,984
Co^{+2}....	2,315	2,511	In^{+3}....	2,443	2,605			

Les valeurs préparées dans le tableau I sont définies à 0,01 Å près, cette incertitude sur α et β est en général suffisante pour tenir compte de la dispersion des résultats proposés par différents auteurs sur un même composé.

Les valeurs mises entre parenthèses n'ont pas été obtenues directement mais calculées au moyen de la relation $\alpha = 0,93\ \beta$, le coefficient 0,93 est une valeur moyenne déterminée à partir de quelques cations pour lesquels α et β sont connus.

TABLEAU II

Valeurs de α/β *pour quelques cations*

Cations	α/β	Cations	α/β
Mg^{+2}..................	$0,94_9$	Zn^{+2}..................	$0,94_0$
Al^{+3}..................	$0,92_1$	In^{+3}..................	$0,93_7$
Mn^{+2}..................	$0,93_2$	Fe^{+2}..................	$0,92_3$
Co^{+2}..................	$0,92_0$	Cd^{+2}..................	$0,92_4$
Ni^{+2}..................	$0,93_8$		

A l'exception du magnésium, les valeurs reportées dans le tableau II prouvent que le rapport α/β est compris entre 0,92 et 0,94. Remarquons que la relation proposée par Zachariasen [3] :

$$\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{n-1} = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{avec} \quad K_1 = 4 \quad \text{et} \quad K_2 = 6$$

(K_1 et K_2 : nombres de coordination),

conduit à 0,93 en adoptant comme coefficient n du terme de répulsion B/r_n proposé par Born une valeur égale à 7, or on admet habituellement que n est compris entre 5 et 12, cette valeur 0,93 est donc acceptable.

Pour justifier l'avantage fondamental d'une telle table de valeurs sur toutes celles connues actuellement, nous discuterons deux exemples d'application.

a. CALCUL DES PARAMÈTRES DE MAILLE DU THIOSPINELLE $CdIn_2S_4$ [4]. — L'étude aux rayons X d'un tel composé ne peut donner que deux résultats, qui sont le paramètre de maille et le paramètre de position de l'anion, mais ne peut résoudre le problème de la distribution des cations, car In^{+3} et Cd^{+2} sont isoélectroniques. La méthode des invariants permet de calculer le paramètre de maille et le paramètre de position de l'anion pour n'importe quelle distribution des cations dans la maille, nous avons effectué le calcul pour la forme directe et pour la forme inverse :

TABLEAU III

Calcul de a et u pour les formes directe et inverse de $CdIn_2S_4$

Distribution	a_{calc}	u_{calc}	Résultats expérimentaux
Cd [In_2] S_4	10,818 Å	0,385	10,817 Å
In [CdIn] S_4	10,899 Å	0,380	$u = 0,386$

Il est clair que c'est la forme directe, c'est-à-dire le cadmium en site tétraédrique qui est vraisemblable.

b. COMPARAISON DE QUELQUES PARAMÈTRES DE MAILLE DE TYPE NaCl. — Les trois composés de structure type NaCl, $KBiS_2$, $NaBiS_2$, $LiBiS_2$, illustrent également le caractère quantitatif des tables proposées.

TABLEAU IV

Composé	Calculé	Expérimental	Δ
$KBiS_2$ [5]	6,035 Å	6,042 Å	7.10^{-3}
$NaBiS_2$ [5]	5,774	5,775	1.10^{-3}
$LiBiS_2$ [5]	5,598	5,603	5.10^{-3}
$RbBiS_2$	6,174	(*)	–

(*) Le dernier résultat concerne une valeur prévue sur un composé non encore connu.

Conclusion. — La table de valeurs proposées possède un caractère quantitatif, elle trouve son plein emploi dans le cadre du concept d'invariance en utilisant les relations caractéristiques de maille.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

(1) P. Poix, *Liaisons Interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux*, I, 1966-1967, S. E. D. E. S., p. 82-124.

(2) P. Poix, *Relations entre les paramètres cristallins et les distances « métal-oxygène » dans les oxydes mixtes à structure spinelle et perovskite* (*Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 5 mai 1965).

(3) J. A. A. Ketelaar, *The Chemical Constitution*, Elsevier Pub. Cy, Amsterdam, 1958.

(4) H. Hahn et W. Klinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 263, 1950, p. 177.

(5) O. Glemser et M. Filcek, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 1955, p. 321.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Université de Paris XI,
Faculté des Sciences,
Centre d'Orsay,
91400 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Étude cristallographique du système* MnS-Ga_2S_3. Note (*)
de M[mes] **Marie-Paule Pardo, Maud Julien-Pouzol**, M[lle] **Sylvie Jaulmes** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sept phases intermédiaires ont été identifiées dans ce système : $Mn_2Ga_2S_5$ trigonale; $MnGa_2S_4$ α monoclinique type $MgGa_2S_4$; $MnGa_2S_4$ β surstructure orthorhombique de la wurtzite de type $ZnAl_2S_4$; une phase $MnGa_2S_4$ non stœchiométrique surstructure quadratique de la blende de type $CdGa_2S_4$; $MnGa_4S_7$, surstructure orthorhombique de la wurtzite; deux solutions solides tétraédriques de type wurtzite et de type blende dans les régions riches en Ga_2S_3. Les conditions de formation de ces phases sont précisées en température et en composition.

Nous avons entrepris d'établir le diagramme de phases du système MnS-Ga_2S_3 qui avait déjà fait l'objet d'une étude qualitative et partielle [(1), (2)]. Dans cette Note, nous présenterons l'étude cristallographique effectuée sur les sept phases que nous avons identifiées, et que nous décrirons dans l'ordre de leur teneur croissante en Ga_2S_3.

COMPOSÉ $Mn_2Ga_2S_5$. — Cette phase est stable à toute température inférieure à 1000°C et ne semble pas présenter de domaine d'homogénéité. L'étude d'un monocristal par les méthodes de Weissenberg et de précession de Buerger met en évidence un réseau trigonal de paramètres :

$$a = 3{,}72\,\text{Å}, \qquad c = 15{,}24\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 4{,}097.$$

La maille contient une masse formulaire (p = 3,725 $g.cm^{-3}$).

On n'observe aucune condition d'extinction, ce qui conduit aux huit groupes d'espace correspondant au symbole de diffraction P. Ce produit se présente sous forme de poudre rouge et les cristaux sont transparents.

COMPOSÉ $MnGa_2S_4$. — Ce composé existe sous deux variétés cristallines qui présentent un point de transition réversible vers 950°C. Ces deux variétés semblent être exactement stœchiométriques.

La forme de basse température α, de couleur vert jaune, est isotype de $MgGa_2S_4$, composé dont la structure a été décrite par Romers, Blaisse et Ijdo (3). Elle est monoclinique de groupe spatial C 2/*c*. Les paramètres déterminés sur les diagrammes de Weissenberg et de précession valent :

$$a = 12{,}14\,\text{Å}, \qquad b = 22{,}75\,\text{Å}, \qquad c = 6{,}46\,\text{Å}, \qquad \beta = 108°.$$

La forme de haute température β, de couleur jaune orangé, est une surstructure d'un réseau wurtzite déformé. Nous n'avons pu jusqu'ici obtenir de monocristaux, mais le diffractogramme de poudre est identique à celui de la forme de haute température de $ZnAl_2S_4$ décrit par Steigmann (4). Les raies de surstructure présentent les mêmes intensités relatives et les mêmes extinctions. Le réseau est orthorhombique de groupe $P\,n\,a\,2_1$ et ses paramètres valent :

$$a = 12{,}90\,\text{Å}, \qquad b = 7{,}45\,\text{Å}, \qquad c = 6{,}13\,\text{Å}.$$

Les masses volumiques de ces deux variétés possèdent les valeurs de 3,60 g.cm^{-3} pour $MnGa_2S_4$ α et de 3,63 g.cm^{-3} pour $MnGa_2S_4$ β.

PHASE « $MnGa_2S_4$ » NON STOECHIOMÉTRIQUE. — Au voisinage immédiat de $MnGa_2S_4$, mais pour des compositions plus riches en Ga_2S_3, existe une phase de couleur noire. Son diagramme de rayons X, dont les raies ne sont jamais très fines, s'interprète dans le réseau quadratique, surstructure de la blende, analogue à celui de $CdGa_2S_4$ [Hahn et coll. ([5])]. Lorsqu'elle est préparée par recuit à 500°C ou par refroidissement lent, cette phase est obtenue pure pour la composition $n = Mn/(Ga+Mn) = 0{,}28$ et a pour paramètres :

$$a = 5{,}43\,\text{Å}, \qquad c = 10{,}16\,\text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}871,$$

la maille contient alors deux formules

$$Mn_{1-x}Ga_{2+(2x/3)}S_4, \qquad \text{avec} \quad x = 0{,}18.$$

Sa masse volumique est de 3,56 g.cm^{-3}.

Le domaine d'homogénéité s'élargit vers les compositions riches en Ga_2S_3 lorsque le produit est obtenu par trempe depuis la température de 800°C, mais ses limites exactes sont difficiles à préciser.

Cette phase n'existe pas à température supérieure à 900°C. Sa température de décomposition ne peut être mise en évidence par ATD et a été déterminée par trempe de produits recuits à des températures régulièrement espacées.

COMPOSÉ $MnGa_4S_7$. — Au niveau de la composition $n = Mn/(Mn + Ga) = 0{,}20$, les diffractogrammes des produits recuits à 550°C ou refroidis lentement présentent de grandes analogies avec ceux du type wurtzite. Cependant les réflexions sont dédoublées, tandis que de nombreuses réflexions supplémentaires apparaissent. L'étude d'un monocristal par la méthode de Weissenberg montre une déformation orthorhombique du réseau type wurtzite, avec

$$a_0 = 3{,}79\,\text{Å}, \qquad b_0 = 6{,}41\,\text{Å}, \qquad c_0 = 6{,}06\,\text{Å}$$

et une surstructure orthorhombique telle que

$$a = 7\,a_0, \qquad b = b_0, \qquad c = 4\,c_0.$$

La maille de surstructure contient 16 formules $MnGa_4S_7$.

On observe dans les régions plus riches en Ga_2S_3 et sur des produits recuits à 550°C et trempés, une variation des paramètres qui peut être attribuée soit à une solution solide, soit à la présence de plusieurs phases de compositions voisines, surstructures différentes du même sous-réseau. Une étude sur monocristal de ces produits est en cours.

Solutions solides de type wurtzite et de type blende. — On sait que le sulfure de gallium peut exister sous deux variétés : l'une monoclinique ([6]), l'autre hexagonale ([7]), surstructures d'un réseau type wurtzite plus ou moins déformé. Depuis des compositions très proches de Ga_2S_3 hexagonal et jusqu'à des compositions un peu inférieures à $n = Mn/(Ga+Mn) = 0{,}20$, nous avons observé :

1° à température supérieure à 800°C environ, une solution solide hexagonale de type wurtzite. Les paramètres de deux compositions éloignées de ce domaine ont pour valeur :

$$n = 0{,}03, \qquad a = 3{,}702\,\text{Å}, \qquad c = 6{,}034\,\text{Å};$$

$$n = 0{,}14, \qquad a = 3{,}724\,\text{Å}, \qquad c = 6{,}078\,\text{Å}.$$

Rappelons que le sous-réseau hexagonal correspondant à la variété hexagonale de Ga_2S_3 α a pour paramètres

$$a = 3{,}689\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}021\ \text{Å}$$

dont les valeurs se situent bien dans le prolongement des précédentes;

2° à des températures comprises approximativement entre 600 et 800°C apparaît une solution solide de type blende. Son étendue est comparable à celle de la précédente. Les réflexions des diffractogrammes sont relativement floues. Pour un même produit, les valeurs du paramètre calculées à partir de chaque réflexion présentent des écarts significatifs, et ce pour toutes les compositions étudiées. De telles anomalies sont probablement l'indice de défauts d'empîlements.

Le manganèse occupe deux sortes de sites dans les phases décrites dans cette Note. Dans les phases riches en gallium, il se trouve toujours dans des sites tétraédriques. Dans les deux variétés de $MnGa_2S_4$, les deux types d'environnements sont observés : octaédrique à basse température, tétraédrique à haute température. Dans $Mn_2Ga_2S_5$, dont la structure est encore inconnue, on peut déduire de l'isotype de ce composé avec $Mg_2Ga_2S_5$ que là aussi le manganèse est dans un site octaédrique, puisque la magnésium n'accepte pas d'autres environnements. La structure de ce composé est en cours d'étude.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) A. M. Bostsarron, *Thèse*, Faculté de Pharmacie, Paris, 1962.

(2) J. Flahaut, L. Domange, M. Patrie, A. M. Bostsarron et Micheline Guittard, *Non Stoichiometric phases in the* MS-M_2S_3 *sulfids systems* in *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, 33, 1963, p. 173.

(3) C. Romers, Beatrijs A. Blaisse et D. J. W. Ijdo, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 634.

(4) G. A. Steigmann, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 142.

(5) H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Störger et G. Störger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 1955, p. 241.

(6) J. Goodyear, W. J. Duffin et G. A. Steigmann, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1168.

(7) H. Hahn et G. Frank, *Z. anorg allgem. Chem.*, 278, 1955, p. 340.

Laboratoire de Chimie structurale
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Pharmaceutiques
et Biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les caractéristiques cristallographiques des tri et pentaborate de thallium* I. Note (*) de M. **Marcel Touboul**, présentée par M. Georges Champetier.

Les données cristallographiques de ces deux composés sont fournies :
— TlB_3O_5 : orthorhombique, $a = 5{,}228 \pm 0{,}005$ Å, $b = 8{,}28 \pm 0{,}01$ Å, $c = 10{,}23 \pm 0{,}01$ Å, Z = 4; groupe d'espace $P\,2_1\,2_1\,2_1$.
— TlB_5O_8 : orthorhombique, $a = 7{,}569 \pm 0{,}005$ Å, $b = 11{,}94 \pm 0{,}01$ Å, $c = 14{,}72 \pm 0{,}01$ Å, Z = 8. Par analogie avec le composé équivalent du potassium le groupe d'espace P_{bca} est proposé.

Le triborate et le pentaborate de Tl_I ont été mis en évidence dans le système Tl_2O-B_2O_3 (1); ils ont été caractérisés par leurs diagrammes de poudre (2). Tous deux présentent une fusion congruente :

$$T_F \text{ de } 3\,B_2O_3.Tl_2O \text{ (ou } TlB_3O_5) : \quad 627 \pm 2°C,$$

$$T_F \text{ de } 5\,B_2O_3.Tl_2O \text{ (ou } TlB_5O_8) : \quad 664 \pm 2°C.$$

L'obtention de monocristaux de ces composés est une opération délicate car au refroidissement le liquide conduit dans les deux cas à un verre. Les espèces cristallines participant aux équilibres de ce système binaire n'apparaissent qu'après des recuits de durée quelquefois importante (1).

Les monocristaux de ces deux composés ont pu être obtenus de la manière suivante : le borate est placé dans un creuset de platine; il est laissé pendant 24 h dans un four, à une température supérieure à celle de la fusion. Un refroidissement très lent est obtenu en diminuant légèrement la tension aux bornes du four toutes les 12 h. Les méthodes de recuit et de refroidissement lent ainsi combinées permettent d'obtenir une phase cristallisée où se trouvent des monocristaux. Ceux du triborate ont la forme de bâtonnets cylindriques. Par contre les monocristaux de pentaborate sont aciculaires mais la direction d'allongement n'est pas celle d'un axe cristallographique. Les techniques du cristal tournant et de Weissenberg sont utilisées pour l'étude cristallographique.

Le triborate TlB_3O_5 cristallise dans le système orthorhombique; les paramètres suivants, affinés à l'aide du diagramme de poudre, ont été déterminés :

$$a = 5{,}228 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \qquad b = 8{,}28 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad c = 10{,}23 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$

$$V = 443 \text{ Å}^3.$$

La densité mesurée est de 4,6; cela implique un nombre de motifs par maille Z = 4 ($d_{calc} = 4{,}7$). Les conditions de présence sont $k = 2n$ sur $0\,k\,0$ et $l = 2n$ sur $0\,0\,l$; ce qui conduit sans ambiguïté à retenir comme groupe d'espace $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Il faut signaler qu'un triborate de césium étudié par Krogh-Moe (3) possède le même groupe d'espace : les paramètres de la maille orthorhombique sont par contre assez différents.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $3\,B_2O_3.Tl_2O$ *ou* TlB_3O_5

h k l	d_{calc} (Å)	d_{mes} (Å)	I/I_0
0 1 1	6,435	6,45	58
1 0 1	4,655	4,65	34
0 2 0	4,139	4,13	31
0 2 1	3,837	3,84	02
1 0 2	3,656	3,65	08
1 1 2	3,344	3,34	100
1 2 0	3,245	3,24	08
0 1 3	3,153	3,15	19
1 2 1	3,093	3,09	47
1 0 3	2,856	2,86	14
1 2 2	2,740	2,74	01
1 1 3	2,700	2,69	02
0 3 1	2,664	2,664	13
2 0 0	2,614	2,608	10
0 0 4	2,558	2,559	07
2 0 1	2,532	2,528	02
0 3 2	2,428	2,422	20
2 1 1	2,422		
1 3 1	2,373	2,364	06
1 2 3	2,351	2,346	25
2 2 0	2,210	2,202	26
1 3 2	2,202		
0 2 4	2,176	2,173	12
2 2 1	2,160	2,158	05
0 3 3	2,145	2,144	05
0 4 0	2,069	2,063	06
2 2 2	2,029	2,022	03
0 4 1	2,028		
2 1 3	2,012	2,006	12
1 2 4	2,009		
0 1 5	1,987	1,982	04
1 3 3	1,984		
1 4 0	1,924	1,919	04
0 4 2	1,918		
1 0 5	1,905	1,904	06
2 3 0	1,898		
1 4 1	1,891	1,886	05
1 1 5	1,857	1,860	07
2 2 3	1,855	1,854	03
2 0 4	1,828	1,824	09
2 3 2	1,779	1,778	06
1 3 4	1,765	1,766	02
1 2 5	1,731	1,728	06
0 0 6	1,705	1,711	02
3 1 0	1,705		
2 2 4	1,672	1,670	12
0 1 6	1,670		
3 0 2	1,650	1,655	04
3 1 2	1,618	1,616	12
2 0 5	1,611	1,610	07
0 4 4	1,609		
1 1 6	1,591	1,593	08
3 2 1	1,587	1,585	07
0 5 2	1,575	1,574	05
1 5 1	1,560	1,558	04
1 4 4	1,538	1,537	04
1 2 6	1,509	1,508	05
1 5 2	1,508		

Le pentaborate TlB_5O_8 est également orthorhombique; ses paramètres affinés sont :

$$a = 7{,}569 \pm 0{,}005\,\text{Å}, \quad b = 11{,}94 \pm 0{,}01\,\text{Å}, \quad c = 14{,}72 \pm 0{,}01\,\text{Å}, \quad V = 1\,330\,\text{Å}^3,$$

$$d_{mes} = 3{,}6, \quad \text{d'où} \quad Z = 8\,(d_{calc} = 3{,}8).$$

Les conditions de présence relevées sont :

$$\text{sur } 0kl : \ k = 2n; \quad \text{sur } 00l : \ l = 2n.$$

Les groupes d'espaces compatibles sont P_{bcm}, P_{bcn} et P_{bca}.

Le dernier groupe peut être retenu [4]. En effet, Krogh-Moe [5] a déterminé la structure d'un pentaborate de potassium ($KB_5O_8\beta$) qui cristallise dans le système orthorhombique avec des paramètres très voisins : a = 7,418 Å, b = 11,702 Å, c = 14,745 Å, groupe d'espace P_{bca}.

TABLEAU II

Diagramme de poudre de $5\,B_2O_3.Tl_2O$ *ou* TlB_5O_8

h k l	d_{calc} (Å)	d_{mes} (Å)	I/I_0
0 2 0	5,968	5,96	61
1 1 1	5,863	5,86	03
0 2 1	5,531	5,53	14
1 0 2	5,276	5,28	27
1 1 2	4,826	4,83	100
1 2 2	3,953	3,95	17
2 0 0	3,784	3,78	44
0 0 4	3,679	3,68	49
2 1 0	3,607	3,61	44
1 3 1	3,425	3,43	34
1 2 3	3,389	3,41	15
1 3 2	3,177	3,18	52
2 2 1	3,123	3,12	43
0 4 0	2,984	2,99	13
0 4 1	2,924	2,92	29
1 2 4	2,894	2,90	26
1 3 3	2,861	2,86	15
1 4 1	2,728	2,73	10
0 2 5	2,640	2,636	28
2 0 4	2,638		
2 1 4	2,576	2,578	24
0 4 3	2,549	2,551	18
1 3 4	2,544		
1 4 3	2,416	2,410	14
2 2 4	2,413		
3 0 2	2,387	2,384	28
3 1 2	2,340	2,337	09
1 0 6	2,333		
0 4 4	2,317	2,312	13
2 4 1	2,314		
1 1 6	2,290	2,288	38
2 1 5	2,281		
1 5 1	2,250	2,251	17
1 4 4	2,216	2,212	20
3 2 2	2,216		
3 1 3	2,205		
2 3 4	2,199	2,194	12
1 5 2	3,175	3,180	07
1 2 6	3,173		
0 4 5	2,096	2,094	07
1 5 3	2,065	2,063	11
2 0 6	2,058		
1 3 6	2,013	2,011	11
2 3 5	2,006		
1 1 7	1,997	1,996	11
0 6 0	1,989		
0 6 1	1,971	1,971	07
3 2 4	1,964		
1 6 1	1,908	1,906	05
2 5 3	1,867	1,868	15
3 4 2	1,864		
0 0 8	1,840	1,841	09
1 4 6	1,838		
2 4 5	1,833	1,831	08
4 0 2	1,833		
2 3 6	1,828		
1 5 5	1,801	1,799	06
3 4 3	1,793		
1 0 8	1,788	1,787	09
2 2 7	1,756	1,755	10
4 2 2	1,752		
0 6 4	1,750		

Les indexations des diagrammes de poudre de ces deux composés sont présentées dans les tableaux I et II.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) M. TOUBOUL, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 347.

(2) M. TOUBOUL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1335.

(3) J. KROGH-MOE, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 889.

(4) La structure de TlB_5O_8 est actuellement étudiée en collaboration avec Mme Herpin (Laboratoire de Cristallographie, Paris VI).

(5) J. KROGH-MOE, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 1088.

Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université de Paris VI,
Bât. F.,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les oxynitrures d'europium ferromagnétiques.* Note (*) de MM. **Bernard Chevalier, Jean Étourneau, Bernard Tanguy, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

Les oxynitrures d'europium EuN_xO_{1-x} de structure type NaCl ont été préparés pour la première fois. Deux domaines de solutions solides ont été mis en évidence; les limites observées à 1200°C correspondent aux formules $EuN_{0,30}O_{0,70}$ et $EuN_{0,92}O_{0,08}$. L'étude de l'aimantation de ces matériaux en fonction du champ à diverses températures montre que pour $0 < x \leq 0,30$ les oxynitrures sont ferromagnétiques et que leur température de Curie T_C, supérieure à celle de EuO ($T_C = 69,5$ K), augmente avec x.

Peu de travaux ont été consacrés aux oxynitrures de terres rares; seules quelques phases de structure type NaCl ont été signalées : $GdN_{1-x}O_x$ et $SmN_{1-x}O_x$ [(1) à (5)]. Il semble cependant que l'existence des oxynitrures de terres rares n'est pas limitée aux cas du gadolinium et du samarium, mais s'étend à la plupart des terres rares si l'on se réfère aux études antérieures concernant les nitrures eux-mêmes : les résultats divergents observés lors de l'étude des propriétés physiques et cristallochimiques des nitrures résultent souvent d'une contamination par l'oxygène, difficile à éviter et qui se substitue à l'azote pour former des oxynitrures. C'est le cas par exemple du nitrure d'europium pour lequel les mesures de susceptibilité magnétique mettent en évidence des ions Eu^{2+}, alors que le degré d'oxydation des terres rares au sein des nitrures est généralement +III, sauf toutefois dans le nitrure de cérium qui semble contenir une forte proportion d'ions Ce^{4+} [(6) à (9)].

Dans le cadre d'une étude systématique des nitrures et des oxynitrures de terres rares nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la synthèse et aux propriétés magnétiques des oxynitrures d'europium $EuN_x O_{1-x}$.

L'oxyde EuO et le nitrure EuN ont un réseau de type NaCl dont les paramètres sont respectivement $5,143_0 \pm 0,0005$ Å et $5,014_0 \pm 0,0005$ Å.

Deux méthodes ont été utilisées pour réaliser la synthèse des solutions solides entre EuO et EuN :

— l'action de EuN sur EuO :

$$\text{(I)} \qquad (1-x)\,EuO + x\,EuN \xrightarrow{t>800°C} EuN_xO_{1-x};$$

— l'action de EuN sur Eu_2O_3 :

$$\text{(II)} \qquad 2(1-x)\,Eu_2O_3 + 2(1+2x)\,EuN \rightarrow 6\,EuN_xO_{1-x} + (1-x)\,N_2\nearrow$$

Dans ce dernier cas Eu_2O_3 est réduit à l'état d'oxyde divalent EuO dès 800°C suivant la réaction

$$2(1-x)\,Eu_2O_3 + 2(1-x)\,EuN \rightarrow 6(1-x)\,EuO + (1-x)\,N_2\nearrow$$

Au-delà de 800°C le nitrure EuN en excès réagit avec l'oxyde EuO pour former l'oxynitrure suivant une réaction du type (I).

Vu la réactivité de EuN vis-à-vis de la vapeur d'eau atmosphérique et le pouvoir réducteur des ions Eu^{2+} dans EuO, toutes les opérations sont réalisées, sous atmosphère d'argon sec et désoxygéné, en boîte à gants pour les mélanges oxyde-nitrure et leur pastillage,

puis en creuset de molybdène placé dans un réacteur étanche pour les traitements thermiques entre 800 et 1 200°C.

L'analyse radiocristallographique en chambre de Guinier a permis l'identification des produits obtenus après réaction. Deux domaines de solutions solides $EuN_x O_{1-x}$ de type NaCl sont observés. La composition des phases limites évolue avec la température de synthèse. Après traitement thermique et trempe à 1 200°C, température au-delà de laquelle les oxynitrures se décomposent par volatilisation de EuN, les deux phases de compositions limites correspondent aux formules : $EuN_{0,30}O_{0,70}$ et $EuN_{0,92}O_{0,08}$.

Après dissolution en milieu acide, l'europium est dosé par complexométrie avec l'EDTA et l'azote par la méthode de Kjeldahl.

Une étude complète des propriétés magnétiques des oxynitrures préparés a été entreprise. Nous donnons ici les résultats relatifs à la phase riche en oxygène ($x < 0 \leqq 0,30$), dont les données analytiques figurent au tableau I.

TABLEAU I

	Eu (%)		N_2 (%)		O_2 (%)		
x	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	$a \pm 0,0005$
0,05.......	90,53	90,59	0,43	0,45	9,04	8,98	$5,139_6$
0,10.......	90,58	90,55	0,83	0,81	8,58	8,64	$5,137_0$
0,15.......	90,63	90,65	1,26	1,23	8,11	8,12	$5,131_0$
0,20.......	90,69	90,71	1,68	1,68	7,63	7,65	$5,124_5$
0,25.......	90,74	90,77	2,10	2,06	7,16	7,17	$5,118_0$
0,30.......	90,80	90,79	2,43	2,39	6,77	6,82	$5,110_6$

Les propriétés magnétiques ont été déterminées entre 4,2 et 280 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant dans un champ variant de 0 à 20 kOe. L'aimantation étudiée en fonction du champ à diverses températures permet de mettre en évidence un ordre ferromagnétique. Le tableau II donne les valeurs des températures de Curie ferromagnétiques T_C déterminées par la méthode de Belov et Kouvel, ainsi que les températures de Curie paramagnétiques θ_p et l'aimantation spontanée σ_s (e.m.u./g) à 4,2 K [(10), (11)].

TABLEAU II

x	T_C (K)	θ_p (K)	σ_s (e. m. u /g)
0 (EuO)......................	69,5	77	225
0,05.........................	69,6	87	210
0,10.........................	69,8	87	202
0,15.........................	69,9	88	200
0,20.........................	71,6	89	192
0,25.........................	74,4	91	179
0,30.........................	77	93	170

L'oxyde d'europium divalent EuO est un semi-conducteur ferromagnétique [(12) à (18)]. Lorsqu'on remplace l'oxygène par l'azote pour former un oxynitrure, le paramètre

cristallin diminue graduellement. Ce résultat est dû à l'apparition des ions Eu^{3+} dont l'effet est plus sensible que celui de la substitution anionique.

L'interprétation des interactions magnétiques dans EuO ne semble pas encore définitive [(19), (20)]. Dans le cas des oxynitrures on peut raisonnablement penser que l'une des raisons de l'accroissement de T_C et θ_p avec x est la diminution des distances $Eu^{2+}-Eu^{2+}$. Une interprétation approfondie des interactions magnétiques au sein de ces matériaux sera proposée ultérieurement dans une revue spécialisée (20).

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) R. J. Gambino et J. J. Cuomo, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 401.
(2) J. Gambino, T. R. Mc Guire, H. A. Alperin et S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.*, 41, 1970, p. 933.
(3) N. Lorenzelli, J. Malamed et J. P. Marcon, *Les éléments des terres rares* (*Colloque intern. du C. N. R. S.*, Paris-Grenoble, 1, 1969, p. 376).
(4) G. Busch, E. Chaldis, E. Schaufelberger-Teker et P. Wachter, *Ibid.*, 1, 1969, p. 359.
(5) T. L. Felmlee et L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 4, 1958, p. 660.
(6) R. Didchenko et F. P. Gortsema, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 863.
(7) P. Junod, A. Menth et O. Vogt, *Phys. kondens. Materie*, 8, 1969, p. 323.
(8) P. Lallement et J. J. Veyssie, *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Pergamon Press, 3, 1968, p. 284.
(9) A. Iandelli, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 81.
(10) K. P. Belov et A. N. Goryaga, *Fiz. Met. Metall.*, 2, 1956, p. 3.
(11) J. S. Kouvel, *Gen. El. Res. Lab. Rep.*, 57-RL, 1957, p. 1799.
(12) G. Busch, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 1386.
(13) F. Lévy, *Phys. kondens. Materie*, 10, 1969, p. 71.
(14) T. Penney, M. W. Shafer et J. B. Torrance, *Phys. Rev.*, B 5, 1972, p. 3699.
(15) M. W. Shafer, J. B. Torrance et T. Penney, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 1972, p. 2251.
(16) G. Güntherodt, P. Wachter et D. M. Imboden, *Phys. kondens. Materie*, 12, 1971, p. 292.
(17) B. T. Matthias, R. M. Bozorth et J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 160.
(18) M. R. Oliver, J. O. Dimmock, A. L. Mc Whorter, et T. B. Reed, *Phys. Rev.* B 5, 1972, p. 1078.
(19) E. Lombardi, G. Tarantini, R. Bloch, R. Roël, G. Termaten, L. Jansen et R. Ritter, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 1972, p. 534.
(20) S. Methfessel et D. C. Mattis, in : *Encyclopedia of physics*, édit. Flügge, 38/1, 1968, p. 511.

(21) La D. R. M. E. nous a aidés matériellement pour ce travail.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alkyl-5 iodoaryl-3 imidazolidine diones-2.4 à partir d'urées substituées asymétriques.* Note (*) de MM. **Bernard Gaux** et **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Georges Champetier.

L'intérêt pharmacologique présenté par certains hétérocycles issus d'acides aminés naturels nous a conduit à préparer des alkyl-5 iodoaryl-3 imidazolidine diones-2.4, par cyclisation d'urées substituées asymétriques dérivées d'aminoacides. Les urées substituées ont été obtenues par action d'un isocyanate aromatique iodé sur les acides aminés. Les spectres de RMN et infrarouge des composés obtenus sont examinés.

Les acides aminés réagissent bien avec les isocyanates en donnant les urées substituées asymétriques. De tels composés ont déjà été préparés à partir d'isocyanates iodés et du glycocolle ([1]). De notre côté, nous avons préparé les isocyanates dérivés de la diiodo-2.6 *p*-toluidine et de la diiodo-2.4 aniline (composés **1** et **2**), par action du phosgène sur ces amines. Les isocyanates obtenus réagissent avec les acides aminés en solution aqueuse alcaline pour donner les urées substituées asymétriques.

X_2–$C_6H_2(X_1)(X_3)$–N=C=O + R_1NH–R_2–COOH ⟶ X_2–$C_6H_2(X_1)(X_3)$–NH–CO–N(R_1)–R_2–COOH

Composés **3** à **7**

TABLEAU I

N°	X_1	X_2	X_3	R_1	R_2
3.	I	CH_3	I	H	$CH(CH_2)_2$—S—CH_3
4.	I	CH_3	I	H	CH—CH_2—SH
5.	I	CH_3	I	H	$(CH_2)_5$
6.	I	CH_3	I	CH_3	CH_2
7.	I	I	H	H	$CH(CH_2)_2$—S—CH_3

Les urées substituées dérivées d'acides α-aminés conduisent aisément aux alkyl-5 iodoaryl-3 imidazolidine diones-2.4 par déshydratation cylisante sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré en milieu de dioxanne (composés **8** à **10**). Si l'aminoacide de départ est substitué sur l'atome d'azote, comme dans le cas de la sarcosine, on forme l'imidazolidine dione-2.4 correspondante substituée sur l'atome d'azote 1 (composé **11**).

X_2–$C_6H_2(X_1)(X_3)$ NH–CO–N(R_1)–CH(COOH)–R —(HCl, Dioxanne)⟶ imidazolidine dione-2.4 (R en 5, R_1 sur N-1, $C_6H_2(X_1)(X_2)(X_3)$ sur N-3)

Composés **8** à **11**

TABLEAU II

N°	R_1	R
8.	H	$(CH_2)_2$—S—CH_3
9.	H	CH_2—SH
10.	H	$(CH_2)_2$—S—CH_3
11.	CH_3	H

Les tableaux III et IV résument les caractéristiques spectrales infrarouges et de RMN des composés obtenus.

TABLEAU III

	Infrarouge (KBr) ν (cm^{-1})			RMN ($\delta . 10^{-6}$)					
N°	NH	CO (COOH)	CO	Solvants	Ar-H	NH	Ar—CH_3	N—C—H | COOH	CH_2
3...	3 280	1 705	1 620	CF_3COOH	$H_{3,5}$, 7,62 (s)	8,28 (s)	2,25 (s)	4,75 (ma)	2,20 2,80 (ma)
4...	3 290	1 720	1 630	CF_3COOH	$H_{3,5}$, 7,62 (s)	8,05 (s)	2,27 (s)	4,87 (ma)	3,08 (ma)
5...	3 280	1 710	1 620	CF_3COOH	$H_{3,5}$, 7,62 (s)	8,28 (s)	2,25 (s)	3,42 (ma) 2,50 (ma)	1,59 (mu)
6...	3 250	1 720	1 650	DMSO	$H_{3,5}$, 7,58 (s)	8,20 (s)	2,20 (s)	3,94 (s) N—CH_3 2,98 (s)	–
7...	3 320	1 700	1 640	CF_3COOH	H_3, 8,18 (d) H_5, 7,68 (d.d) H_6, 7,08 (d)	–	S-CH_3 2,12 (s)	4,80 (ma)	2,70 (ma)

TABLEAU IV

	Infrarouge (KBr) ν (cm^{-1})			RMN ($\delta . 10^{-6}$)					
N°	NH	(^{a})	(^{b})	solvants	Ar—H	N—H	– C—C—H ‖ O	CH_2	(^{c})
8..	3 260	1 770	1 710	DMSO	$H_{3,5}$, 7,60 (s)	8,58 (s)	4,20	2,60 (ma)	2,25 (s) S—CH_3 2,09 (s)
9..	3 350	1 770	1 715	DMSO	$H_{3,5}$, 7,65 (s)	8,72 (s)	4,60 (ma)	3,35 (ma)	2,25 (s)
10.	3 200	1 770	1 710	DMSO	H_3, 7,70 (d) H_5, 7,35 (d.d) H_6, 6,70 (d)	8,70 (s)	4,55	2,65 (ma)	S—CH_3 2,10 (s)
11.	–	1 770	1 720	DMSO	$H_{3,5}$ 7,62 (s)	N—CH_3 2,92 (s)	CH_2 4,17 (s)	–	2,25 (s)

(^{a}) N—CO—C; (^{b}) N—CO—N; (^{c}) Ar—CH_3.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un appareil « Perkin-Elmer 457 ». Les spectres de RMN ont été enregistrés sur « Varian A 60 », soit dans le DMSO-d_6 (référence interne : DSS) soit dans l'acide trifluoroacétique (référence interne : TMS). Les points de fusion sont pris sur banc Kofler. Le soufre est dosé par la méthode au perchlorate de baryum en présence d'un dérivé iodé comme adjuvant de combustion ([2]). Tous les composés pour lesquels le mot « analyse » est indiqué, suivi

d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à ± 0,3 % au plus.

ISOCYANATES **1** ET **2**. — Dissoudre 0,01 mole d'amine dans 75 cm^3 de toluène et ajouter en trois fois 90 cm^3 de solution toluénique à 20 % de phosgène. Porter au reflux 2 h puis filtrer afin d'éliminer le léger insoluble formé. Concentrer sous vide jusqu'à 5 cm^3 et abandonner 12 h à − 10°C. Essorer.

(1) cristaux beiges, F 120°C; (2) cristaux violets, F 50°C.

URÉES SUBSTITUÉES ASYMÉTRIQUES. — Dans 100 cm^3 d'eau contenant 0,05 mole d'acide aminé et 2 g de soude, on ajoute 0,01 mole d'isocyanate, tout en agitant vivement et en portant la température à 80°C pendant 1 h. Filtrer la solution afin d'éliminer un léger insoluble et ajuster le pH vers 2 par addition de HCl. Il se forme un volumineux précipité gélatineux difficile à essorer. Recristalliser dans l'éthanol à 60 %.

3. (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-1 (*carboxy*-1' *méthylthio*-3' *propyl*)-3 *urée*. — Méthionine+(1); F 248°C; Rdt 66 %; cristaux blancs. Analyse : $C_{13}H_{16}N_2O_3I_2S$.

4. (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-1 (*carboxy*-1' *mercapto*-2' *éthyl*)-3 *urée*. — Cystéine+(1); F 250°C; Rdt 67 %; cristaux gris. Analyse : $C_{11}H_{12}I_2N_2O_3S$.

5. (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-1 (*carboxy*-5' *pentyl*)-3 *urée*. — Acide amino-6 hexanoïque+(1); F 217°C; Rdt 72 %; cristaux blancs. Analyse : $C_{14}H_{18}I_2N_2O_3$.

6. (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-1 (*carboxyméthyl*)-3 *méthyl*-3 *urée*. — Sarcosine+(1); F 160°C; Rdt 56 %; cristaux blancs. Analyse : $C_{11}H_{12}I_2N_2O_3$.

7. (*diiodo*-2'.4' *phényl*)-1 (*carboxy*-1' *méthylthio*-3' *propyl*)-3 *urée*. — Méthionine+(2); F 295°C; Rdt 57 %; cristaux violets.

ALKYL-5 IODOARYL-3 IMIDAZOLIDINE DIONES-2.4. — On porte au reflux pendant 2 h une solution constituée par 0,01 mole d'urée substituée dérivée d'acide α aminé (3, 4, 6, 7), dans 20 cm^3 de dioxanne et 15 cm^3 de HCl concentré. Puis on amène à sec et recristallise le résidu dans l'acétate d'éthyle.

8. (*méthylthio*-2' *éthyl*)-5 (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-3 *imidazolidine dione*-2.4. — Urée 3; F 186°C; Rdt 40 %; cristaux blancs. Analyse : $C_{13}H_{14}I_2N_2O_2S$.

9. (*mercaptométhyl*)-5 (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-3 *imidazolidine dione*-2.4. — Urée 4; F 268°C; Rdt 56 %; cristaux blancs. Analyse : $C_{11}H_{10}I_2N_2O_2S$.

10. (*méthylthio*-2' *éthyl*)-5 (*diiodo*-2'.4' *phényl*)-3 *imidazolidine dione*-2.4. — Urée 7; F 200°C; Rdt 43 %; cristaux violets. Analyse : $C_{12}H_{12}I_2N_2O_2S$.

11. *méthyl*-1 (*diiodo*-2'.6' *méthyl*-4' *phényl*)-3 *imidazolidine dione*-2.4. — Urée 6; F 248°C; Rdt 43 %; cristaux blancs. Analyse : $C_{11}H_{10}I_2N_2$.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) J. KEJHA, O. RADEK et O. NEMECEK, *Cesk. Farm.*, 13, 1964, p. 456.
(2) B. GAUX et PH. LE HÉNAFF, *Chim. anal.*, 53, 1971, p. 536.

Laboratoire
de Chimie textile et tinctoriale,
Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroborations : sur une nouvelle synthèse de la (±)-tétraméthylhématoxyline.* Note (*) de MM. **Berdj Serge Kirkiacharian** et **Maurice Garnier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'hydroboration suivie d'oxydation de l'anhydrotétraméthylhématoxyline (désoxytétraméthylhématoxylone) permet d'isoler la (±)-tétraméthylhématoxyline.

L'hématoxyline **1** ([1]) hétérocycle oxygéné naturel a été isolée à partir du bois de cœur d'*Hematoxylon Campechianum* L. (Légumineuses), sa synthèse a été réalisée [([2]), ([3]), ([4])].

1

L'une des principales difficultés rencontrées au cours de son obtention a été l'introduction du groupement alcoolique tertiaire en position 3.

L'étude stéréochimique des dérivés du type braziline et hématoxyline déjà envisagée ([5]) a permis de confirmer la fusion *cis* des cycles indane et chromane dans les molécules naturelles et partant, de l'atome d'hydrogène en position 4 et du groupement hydroxyle en 3.

Au cours d'un précédent travail, l'un de nous a montré que l'hydroboration suivie d'oxydation de la coumarine **2** forme le chromanol-3 **3** correspondant [([6]), ([7])], alors que la cyclopentano-(2'.3')-4.3 méthoxy-7 coumarine **4** permet d'isoler à côté de deux produits d'ouverture, le cyclopentano-(2'.3')-4.3 hydroxy-3 méthoxy-7 chromane **5**, ce qui démontre la possibilité d'hydratation de doubles liaisons endobicycliques ([8]).

1) B_2H_6 2) $NaOH, H_2O_2$

2 3

1) B_2H_6 2) $NaOH, H_2O_2$

4 5

L'application de cette réaction à la tétraméthoxy-5'.6'.7.8 indano-(2'.3')-4.3 coumarine **6**, devait *a priori* permettre d'accéder au chromanol-3 correspondant, la (±)-tétraméthylhématoxyline **9**, selon le schéma ci-dessous.

On est ainsi conduit successivement au tétraméthylhématoxylium **7** et à l'anhydrotétraméthylhématoxyline **8** (désoxytétraméthylhématoxylone). Sachant que l'hydroboration conduit à l'hydratation *cis* de doubles liaisons [([9]), ([10])], le dérivé formé devrait donc correspondre à la (±)-tétraméthylhématoxyline **9** de configuration *cis*.

L'examen du schéma réactionnel ci-dessus indique que la synthèse de **9** peut être aussi bien réalisée en partant de l'un quelconque des dérivés **6**, **7** ou **8**; le présent travail concerne la synthèse de la (±)-tétraméthylhématoxyline **9** à partir de l'anhydrotétraméthylhématoxyline **8**, substance déjà préparée tant à partir de la molécule naturelle ([11]) que par synthèse totale ([12]).

L'emploi des indano-chromènes du type **8** en tant que matières premières permettant d'obtenir les dérivés de l'hématoxyline a depuis longtemps été envisagé, en particulier par l'hydratation de l'anhydrotétraméthylématoxyline ([12]) ou en partant de la diéthylèneanhydrohématoxyline **10** ([13]); toutefois, ces divers essais n'ont pas permis d'aboutir au résultat escompté.

Nous avons antérieurement mis en évidence que l'hydratation *cis* de chromènes du type **8** était possible grâce à la réaction d'hydroboration développée par H. C. Brown ([9]). En effet, l'application de cette méthode à l'anhydrotriméthylbraziline avait permis d'accéder à la (±)-triméthylbraziline ([14]).

Nous nous sommes proposés de généraliser cette réaction en l'appliquant à l'anhydrotétraméthylémathoxyline **8** ce qui a effectivement permis d'isoler la (±)-tétraméthylhématoxyline **9** conformément au schéma ci-dessous :

$$\mathbf{8} \xrightarrow[(2)\ NaOH,\ H_2O_2]{(1)\ B_2H_6} \mathbf{9}$$

En effet, l'analyse du mélange réactionnel sur chromatoplaques de gel de silice révèle deux composés nouveaux à côté de l'anhydrotétraméthylhématoxyline : l'un plus important, présentant le même R_f que la tétraméthylhématoxyline naturelle, l'autre étant un peu moins polaire; leur séparation a été réalisée successivement par chromatographie sur colonne et sur plaque préparative de gel de silice. La purification de la (±)-tétraméthylhématoxyline a été achevée par quatre cristallisations après dissolution dans le benzène, le méthanol aqueux, l'éthanol aqueux et le méthanol.

Si l'étude du second composé n'a pu être poursuivie en raison de la faible quantité disponible, il nous paraît cependant possible d'émettre l'hypothèse qu'il s'agit de l'isomère hydroxylé en position 4 *cis*, **11** et non du composé *trans* **12**. Nous savons d'une part que

l'hydroboration est une réaction d'hydratation *cis* et d'autre part, un précédent travail ([15]) avait permis de conclure que l'hydroboration du 2 H-chromène **13** conduisait à un mélange de chromanol-3 **14** (85 %) et de chromanol-4 **15** (15 %), alors que le 4 H-chromène ne forme que le chromanol-3 **14**.

Le point de fusion de la (±)-tétraméthylhématoxyline obtenue par hydroboration est de 100-105°C [décrit, 107°C ([4])]; son identité avec la tétraméthylhématoxyline naturelle a été confirmée par la superposition de leurs spectres dans l'infrarouge.

L'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium sur la (±)-tétraméthylhématoxyline obtenue par hydroboration forme un acétate de F 186-188°C après cristallisation dans un mélange éthanol-acétone 4/1 [décrit 186,5-187,5°C ([4])]. Le point de fusion de l'acétate obtenu avec celui d'un racémique de référence est de 186-188°C ([16]). La superposition des spectres dans l'infrarouge des acétates des deux racémiques ainsi que de celui de la tétraméthylémathoxyline naturelle confirme également leur identité.

L'application de la réaction d'hydroboration est actuellement en cours d'étude en vue d'accéder à des dérivés du type de la braziline et de l'hématoxyline en partant soit des coumarines d'une part, soit des sels de pyrilium correspondants d'autre part.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) Nomenclature et numérotation de l'hématoxyline proposées par R. Robinson (Communication personnelle).

(2) R. Robinson, *Chemistry of the Carbon Compounds*, Ed. F. H. Rodd, vol. IV B, chap. 9, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1959.

(3) F. Morsingh et R. Robinson, *Tetrahedron*, 26, 1972, p. 289.

(4) O. Dann et R. Hofmann, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1498.

(5) J. C. Craig, A. R. Naik, R. Pratt et E. Johnson, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1537.

(6) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 721.

(7) B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1139.

(8) B. S. Kirkiacharian et D. Billet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3292.

(9) G. Zweifel et H. C. Brown, *Org. Reactions*, 13, 1963, p. 1.

(10) E. L. Allred, J. Sonnenberg et S. Winstein, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 26.

(11) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1902, p. 1507.

(12) P. Pfeiefer, E. Haack et J. Willems, *Chem. Ber.*, 618, 1928, p. 294.

(13) W. H. Perkin, J. Pollard et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 49.

(14) B. S. Kirkiacharian, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2096.

(15) M. Baran-Marszak, B. S. Kirkiacharian et D. Molho (Résultats non publiés).

(16) Fourni par le Professeur O. Dann.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté française de Médecine et de Pharmacie,
B. P. n° 5076,
Beyrouth, Liban.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'aziridines et d'une oxazoline-4, ylures d'azométhine potentiels, avec les alcoylidène phosphorannes.* Note (*) de M. **Michel Vaultier**, Mme **Renée Danion-Bougot**, MM. **Daniel Danion**, **Jack Hamelin** et **Robert Carrié**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction des alcoylidène phosphorannes diversement activés avec les ylures d'azométhine conduit à des pyrrolines-3. Le mécanisme de cette réaction est différent selon la nature du phosphoranne, qui se comporte soit comme un réactif nucléophile, soit comme un dipolarophile.

Dans le cadre de recherches concernant le comportement des réactifs nucléophiles vis-à-vis des aziridines, ylures d'azométhine potentiels, nous avons étudié la réaction des alcoylidène phosphorannes de formule (I) avec les aziridines (II) et l'oxazoline-4 (III).

$(C_6H_5)_3P = CHZ$ (I) avec Z = CN, CO_2CH_3 ou COC_6H_5

$(R^1)CH—C(X)(Y)$, N, R^2 (II)

$C_6H_5CH—O$, N, C_6H_5, C=C, CH_3, CO_2CH_3 (III)

(Z)C=C(OR'), $(R^1)CH$, CHX, N, R^2; X=H (IV); X≠H (IV') et (IV'')

(II *a*) $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $X = Y = CO_2CH_3$ (1); (II *b*) $R^1 = X = Y = CO_2CH_3$, $R^2 = C_6H_5$ (2);
(II *c*) $R^1 = R^2 = C_6H_5$, X = H, $Y = CO_2C_2H_5$ (3);
(II *d*) $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH(CH_3)_2$, X = H, $Y = CO_2CH_3$ (4);
(II *e*) $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C(CH_3)_3$, X = H, $Y = CO_2CH_3$ (4).

Texier et Carrié (5) ont montré que les phosphorannes (I), Z = CN ou CO_2CH_3 réagissent avec (II *a*) et conduisent aux mélanges des pyrrolines-3 épimères (IV' *a*) et (IV'' *a*), $R_1 = R_2 = C_6H_5$, $X = CO_2CH_3$, $R' = CH_3$. Le phosphoranne attaque l'ylure d'azométhine en équilibre avec l'aziridine. La bétaïne (V *a*) ainsi formée donne après prototropie le phosphoranne (VI *a*) et une réaction de Wittig intramoléculaire sur le carbonyle de l'ester conduit alors aux deux pyrrolines (IV' *a*) et (IV'' *a*) avec élimination de $(C_6H_5)_3PO$.

(IIa) ⇅ $C_6H_5\overset{\oplus}{C}H$–N($C_6H_5$)–$\overset{\ominus}{C}(CO_2CH_3)_2$ —(I), Z=CN ou CO_2CH_3→ $(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P}$–CH(Z)–$(C_6H_5)CH$–N($C_6H_5$)–$\overset{\ominus}{C}(CO_2CH_3)_2$ (Va) ——→ $(C_6H_5)_3P=C(Z)$–$(C_6H_5)CH$–N(C_6H_5)–$CHCO_2CH_3$(CO_2CH_3) (VIa) ——→ (IV'a) + (IV''a) + $(C_6H_5)_3PO$

L'objet de la présente Note est de montrer que cette réaction est sous contrôle cinétique, de l'étendre à diverses aziridines et à l'oxazoline-4 (III) et de mettre en évidence le comportement particulier du benzoylméthylène phosphoranne.

1. Contrôle cinétique de la réaction. — Le tableau I résume les résultats des expériences montrant le contrôle cinétique de la réaction (déterminations RMN).

TABLEAU I

Contrôle cinétique de la formation des pyrrolines-3.
Réaction de l'aziridine (II *a*) *avec l'alcoylidène phosphoranne* (I) Z = CO_2CH_3,
en quantité équimoléculaire

Temps	(II *a*) + (I) % relatifs (IV′ *a*)/(IV″ *a*)	(II *a*) + (I) + (IV″ *a*) (*) % relatifs (**) (IV′ *a*)/(IV″ *a*)
6 h	47/53	48/52
8 h 30 (***)	46/54	46/54
8 j	47/53	47/53

(*) 19,6 % pourcentage relatif par rapport à (I) ou (II *a*).
(**) Déduction faite de l'épimère ajouté en excès.
(***) Réaction totale.

2. INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS DE L'AZIRIDINE. — Le phosphoranne (I), Z = CN réagit avec toutes les aziridines étudiées, pour conduire aux pyrrolines-3 attendues. Lorsque $X \neq H$ les deux épimères sont obtenus : la formule (IV″) est attribuée à celui pour lequel les hydrogènes des carbones 2 et 5 sont en position *trans* ([3]). Les composés présentent les caractéristiques spectroscopiques suivantes :

(IV″ *b*) % relatif 66; F 172°; infrarouge [nujol, ν (cm^{-1})] : 2 205 (C≡N); 1 745 (C=O), 1 646 (C=C); RMN ($CDCl_3$), δ_H cycliques : 5,17 et $5{,}28.10^{-6}$ (J_{25} = 5,6 Hz).

(IV′ *b*) % relatif 33, non isolé, RMN ($CDCl_3$), δ_H cycliques : 4,86 et $4{,}98.10^{-6}$ (J_{25} = 2,0 Hz).

(IV *c*) F 159°; infrarouge [nujol, ν (cm^{-1})] : 2 205 (C≡N) et 1 638 (C=C); RMN ($CDCl_3$), système ABX des protons cycliques $\delta_A = 4{,}26.10^{-6}$, $\delta_B = 4{,}47.10^{-6}$, $\delta_X = 5{,}42.10^{-6}$, J_{AB} = 14,75, J_{AX} = 2,4 (*cis*), J_{BX} = 5,7 Hz (*trans*).

Les pyrrolines-3 (IV *d*) et (IV *e*), liquides, sont caractérisées par leurs spectres de RMN et transformées quantitativement en pyrroles correspondants (VII *d*) et (VII *e*) à l'aide du chloranile. (VII *d*); F 150°; infrarouge [nujol, ν (cm^{-1})] : 2 210 (C≡N); RMN ($CDCl_3$) : δ_H cyclique $6{,}30.10^{-6}$. (VII *e*); F 143°; infrarouge [nujol, ν (cm^{-1})] : 2 210 (C≡N); RMN ($CDCl_3$) : δ_H cyclique $6{,}35.10^{-6}$.

NC—C———C—OCH₃ ; (C_6H_5)C, CH ; N ; R^2
(VII d) $R^2 = CH(CH_3)_2$
(VII e) $R^2 = C(CH_3)_3$

(Z)C═══C(CH_3) ; (C_6H_5)CH, CH(CO_2CH_3) ; N ; C_6H_5
(VIII) et (VIII′)

Remarques. — Les aziridines (II), selon leur facilité d'ouverture en ylures d'azométhine, réagissent avec le phosphoranne (I) à des températures plus ou moins élevées. La formation de (IV *c*) est accélérée par l'acide benzoïque. L'aziridine est alors transformée au préalable en benzoate d'immonium correspondant ([6]). Que l'on catalyse ou non par l'acide benzoïque, il s'effectue une réaction de Wittig intramoléculaire impliquant le carbonyle d'un ester. Cette réaction ne nécessite pas la présence d'un deuxième groupement activant en α de l'ester, elle est vraisemblablement due à des facteurs entropiques.

3. Réactions de l'oxazoline-4 (III) avec les phosphorannes (I), Z = CN et CO_2CH_3. – Elles conduisent aux mélanges des pyrrolines-3 épimères (VIII) et (VIII') ce qui confirme que l'oxazoline (III) est un ylure d'azométhine potentiel. Comme on pouvait s'y attendre, la réaction de Wittig intramoléculaire se fait sur le groupement cétonique plus réactif que l'ester. Les caractéristiques physiques des composés figurent au tableau II.

Tableau II

Pyrrolines-3 (VIII) *cis* et (VIII') *trans*

		CN	CN	CO_2CH_3	CO_2CH_3
Z	Épimère	(VIII)	(VIII')	(VIII)	(VIII')
%		90	10	40	60
F (°C)		192	206	150	136
Infrarouge [nujol, ν (cm^{-1})]	Z (CN ou CO_2CH_3)	2 210	2 210	1 712	1 712
	C=O (ester en 2)	1 754	1 718	1 740	1 734
	C=C	1 658	1 652	1 660	1 650
RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$, J_{Hz})	=C—CH_3 (*)	2,06	2,04	2,17	2,18
	H_2	5,02	5,38	4,98	5,40
	H_5	5,43	5,70	5,63	5,88
	J_{25}	3,2	6,3	3,0	6,3

(*) $J_{CH_3, H_2} \sim 1$ Hz; J_{CH_3,H_5} compris entre 1,5 et 1,8 Hz.

4. Réaction du benzoylméthylène phosphoranne (I) Z = COC_6H_5 avec l'aziridine (II *a*). — La réaction conduit à la pyrroline-3 de formule (IX). Ce résultat exclut l'hypothèse de la formation intermédiaire de la bétaïne (V *a*), Z = COC_6H_5, résultant de l'addition nucléophile du phosphoranne sur l'ylure d'azométhine en équilibre avec (II *a*).

(IX) (X)

En effet, (V *a*) conduirait soit au mélange (IV') et (IV") soit à la pyrroline (X) si la cyclisation faisait intervenir le carbonyle du groupement benzoyle.

L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer la formation de la pyrroline (IX) semble donc d'admettre la cycloaddition dipolaire-1.3, selon un seul sens, de l'ylure d'azométhine sur la pseudo double liaison carbone-carbone du phosphoranne. De telles cycloadditions entre les azides et les cétophosphorannes sont signalées dans la littérature [7].

$(C_6H_5)_3PO$ + (IX)

La structure (IX) est établie sans ambiguïté par comparaison avec un échantillon authentique obtenu selon (8) :

(IX) F 200°; infrarouge [nujol, ν (cm^{-1})] : 1 767 (C=O); RMN ($CDCl_3$) : δ_H cycliques : 5,79 et $6{,}31.10^{-6}$, $J_{35} = 2{,}1$ Hz.

Conclusion. — L'étude réalisée a permis de préciser la réactivité des alcoylidène phosphorannes vis-à-vis des ylures d'azométhine formés à partir d'aziridines ou d'une oxazoline-4. Il a été montré que le phosphoranne peut se comporter soit comme un nucléophile, soit comme un dipolarophile suivant sa structure.

(*) Séance du 10 septembre 1973.

(1) F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4119.

(2) (II *b*) est obtenu par thermolyse de la triazoline résultant de l'addition du phényl-azide à l'oléfine triester (CO_2CH_3) CH=C (CO_2CH_3)$_2$. Cette dernière est synthétisée en condensant le malonate de méthyle sur le glyoxylate de méthyle préparé selon T. R. Kelly, T. E. Schmidt et J. G. Hargerty, *Synthesis*, 1972, p. 544.

(3) J. Deyrup, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2724.

(4) L. Wartski et C. Wakselman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1478.

(5) F. Texier et R. Carrié, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4163.

(6) M. Vaultier, R. Danion-Bougot, D. Danion, J. Hamelin et R. Carrié, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2883.

(7) P. Ykman, G. L'Abbé et G. Smets, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 845.

(8) F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2381.

Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,
E. R. A. n° 389,
Université de Rennes,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Époxynitriles : Réaction avec les dérivés du cuivre I, ouverture du pont époxyde.* Note (*) de M. **Jean-Michel Normant**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du diméthylcuprate de lithium sur les époxynitriles du type (E) conduit à une ouverture du pont époxyde. L'attaque porte uniquement sur le carbone en α de la fonction nitrile et conduit à des nitriles α-alcools non observés par action des organométalliques classiques (Li, Mg, Zn, Al).

Nous rappelerons brièvement, qu'il n'est pas possible d'obtenir une ouverture « α » de l'époxynitrile (E) avec les organométalliques courants.

(E)

Les organomagnésiens attaquent la fonction nitrile et peuvent conduire à des époxydes fonctionnels [(1), (2)]; les organolithiens attaquent soit le nitrile, soit l'hydrogène en α et conduisent soit à des époxydes fonctionnels, soit à des diépoxydes fonctionnels (3); les organoaluminiques attaquent l'oxygène et provoquent l'ouverture « β » à la manière des réactifs électrophiles (4), les organozinciques et les organocadmiens sont sans action.

Nous avions déjà proposé une attaque du carbone en α du nitrile par une espèce organométallique lors de la transformation des époxynitriles en méthylcétones (4) :

— $Mg Br_2$

Cette transformation a lieu grâce à l'assistance de sels ($ZnBr_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$). Il n'est pas possible d'obtenir un effet analogue, par l'addition de sels cuivreux à l'époxynitrile suivie du traitement par un magnésien : celui-ci réagit pour son propre compte. Ceci nous a amené à envisager directement l'action des dérivés du cuivre sur les époxynitriles. En effet, les cuprates sont décrits comme étant de bons agents nucléophiles vis-à-vis des oxirannes (5); de plus ils ne sont pas réactifs vis-à-vis de la fonction nitrile.

Il y a effectivement ouverture du pont époxyde dans le sens attendu « α ». On est conduit, avec un rendement moyen, à un mélange constitué de quatre produits en proportions

variables suivant les conditions opératoires (espèce métallique, solvant) et la nature des radicaux R^1 et R^2.

On ajoute l'époxyde 0,025 mole, dilué dans 10 ml de solvant à l'organométallique refroidi à $-10°C$. On laisse 1 h à $-10°C$ et 2 h à température ambiante. On hydrolyse par une solution de HCl 5 N et on traite à la façon habituelle.

TABLEAU

Métallique	R^1	R^2	1	2	3	4	(E)	Remarques
(*a*) Et_2O..........	CH_3	CH_3	5 %	20 %	50 %	25 %	–	–
(*a*) THF..........	»	»	10	5	60	–	15 %	–
(*b*) Et_2O..........	»	»	–	7	23	10	60	–
(*b*) THF..........	»	»	Traces	–	Traces	–	90	–
(*a*) Et_2O..........	C_6H_5	»	10 %	–	–	50	30	$C_6H_5COCH_3$ 7 %
(*a*) THF..........	»	»	5	–	–	5	80	» 10 %
(*a*) Et_2O..........	»	C_6H_5	–	35 %	–	–	–	$(C_6H_5)_2CO$ 60 %

(*a*) Me_2CuLi, ILi; (*b*) MeCu, ILi; (E)/(*a*) = (E)/(*b*) = 1.

Nous constatons plusieurs faits :

– le méthyl-cuivre (*b*) est moins réactif que le diméthylcuprate de lithium (*a*) : une grande partie de l'époxynitrile reste inchangée;

– un solvant basique tel que le THF est défavorable à la réaction;

– le squelette est en partie détruit pour conduire à la cétone R^1COR^2. On l'isole facilement quand un des radicaux est phényle.

R2 H R1 O CN + Me_2CuLi

↓

R2 H R1 CN — R2 CH_2—CN R1 OH — R2 Me CH R1 OH CN — R2 H R2 C R1 OH CN HO R1

1 2 3 4

Pour avoir des éclaircissements sur le mécanisme de la réaction, nous avons surtout étudié le cas $R^1 = R^2 = CH^3$. Nous avons choisi comme métallique le diméthylcuprate de lithium (*a*), et comme solvant l'éther éthylique.

Nous avons remarqué qu'il est facile d'enrichir le mélange en composé **4**, si l'on double la quantité de cuprate (E)/(*a*) = 1/2. On a alors **1** (5 %); **2** (20 %), **3** (25 %); **4** (50 %). Il est aussi possible d'orienter la réaction vers la formation quasi exclusive de **4** (75 %) [**3** (25 %)] en ajoutant à l'organométallique [(*a*) Et_2O] un mélange équimoléculaire d'époxynitrile et d'acétone [(E)/(*a*) = 1/2].

Nous proposons, pour interpréter ces résultats, le schéma réactionnel suivant :

La structure de tous les produits rencontrés a été confirmée par spectrométrie (RMN; infrarouge; masse).

Nous donnons ci-dessous les principales caractéristiques des composés de type **2**, **3** et **4** [(7), (8)].

2. $R^1 = R^2 = CH_3$. E_{15} 110-115°C.

RMN (CCl_4) : $1{,}4.10^{-6}$, sing. 6 H; $2{,}41.10^{-6}$, sing. 2 H; $2{,}4.10^{-6}$, OH.

Infrarouge (cm^{-1}) (CCl_4) : ν (OH) = 3 620, 3 600; ν (CN) = 2 260.

2. $R^1 = R^2 = C_6H_5$. F 127-128°C.

RMN ($CDCl_3 + CD_3COCD_3$) : $3{,}38.10^{-6}$, sing. 2 H; $5{,}17.10^{-6}$, OH; $7{,}3.10^{-6}$, mult. 10 H.

Infrarouge (cm^{-1}) (nujol) : ν (OH) = 3 380; ν (CN) = 2 275.

3. $R^1 = R^2 = CH_3$. $É_{15}$ 110-115°C.

RMN (CCl_4) : $1{,}3.10^{-6}$, sing. 6 H; $1{,}3.10^{-6}$, doub. 3 H; $2{,}6.10^{-6}$, quad. 1 H, 3.10^{-6}, OH.

Infrarouge (cm^{-1}) (CCl_4) : ν (OH) = 3 625, 3 620, 3 480; ν (CN) = 2 245.

4. $R^1 = R^2 = CH_3$. $É_{0,1}$ 70-75°C; F = 42°C.

RMN ($CCl_4 + CDCl_3$) : $1{,}45.10^{-6}$, sing. 6 H; $1{,}55.10^{-6}$, sing. 6 H; $2{,}8.10^{-6}$, sing. 1 H; $4{,}4.10^{-6}$, OH.

Infrarouge (cm^{-1}) (CCl_4) : ν (OH) = 3 620, 3 450; ν (CN) = 2 240.

4. $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CH_3$. F 164-165°C.

RMN ($CDCl_3$) : $1{,}35.10^{-6}$, sing. 3 H; $1{,}47.10^{-6}$, sing. 3 H; $3{,}34.10^{-6}$, OH; $3{,}44.10^{-6}$, sing. 1 H; $4{,}45.10^{-6}$, OH; $7{,}3.10^{-6}$, mult. 10 H.

Infrarouge (cm^{-1}) (nujol) : ν (OH) = 3 420; 3 350; ν (CN) = 2 250.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. Cantacuzène et A. Keramat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4540.
(2) J. M. Normant et J. Cantacuzène, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2405.
(3) J. M. Normant, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
(4) J. Cantacuzène et J. M. Normant, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2947.
(5) R. W. Herr, D. M. Wieland et C. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3814.
(6) Les pourcentages sont évalués par CPV sur le produit brut.
(7) Infrarouge sur appareil « Perkin-Elmer » 457.
(8) RMN de H sur appareil « JEOL C-60 HL » référence interne $Si(CH_3)_4$ ($\delta = 0$).

C. E. R. C. O. A., C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant,
94320 Thiais.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photochimie de la méthyl-3 cyclopentanone : Synthèse de dihydrotagétone optiquement active.* Note (*) de MM. **Bernard Lefebvre, Jean-Pierre Le Roux, Jean Kossanyi** et **Jean-Jacques Basselier**, présentée par M. Henri Normant.

L'irradiation de la (+)-méthyl-3 cyclopentanone a permis d'accéder à la R (+)-dihydrotagétone. Il a été ainsi montré que la dihydrotagétone dextrogyre isolée de *Tagetes glandulifera* est un mélange où domine le racémique.

Jones et Smith ont établi en 1925 que la fraction volatile de l'huile essentielle de *Tagetes Glandulifera* est composée d'ocimène (30 %) de (+)-limonène (3 %) et de deux cétones terpéniques, la tagétone **1** (60 %) et la dihydrotagétone **2** (7 %) [1]. Celle-ci possédait selon ces auteurs un pouvoir rotatoire qui, bien que faible ($[\alpha]_D + 1,5°$), restait constant après purification de **2** par recristallisations successives de sa semicarbazone.

Différentes synthèses de la dihydrotagétone **2** ont déjà été réalisées [[2] à [5]], mais en aucun cas n'avait été préparé un composé optiquement actif.

L'objet du présent travail était de préparer la dihydrotagétone dextrogyre décrite par Jones et Smith et d'en déterminer la configuration absolue.

Pour ce faire, nous avons utilisé les propriétés photochimiques de la méthyl-3 cyclopentanone [6]. C'est ainsi que l'irradiation (90 mn, « vycor ») de l'antipode R (+) [7] de la méthyl-3 cyclopentanone **3** ($[\alpha]_D + 143°$) en solution désoxygénée 0,2 M dans le pentane, par un arc à vapeur de mercure moyenne pression, conduit entre autres composés, à l'aldéhyde insaturé **4** dextrogyre ($[\alpha]_D^{24} + 21,4$) (20 % après purification par CPV).

Deux réactions successives qui ne devaient pas altérer le centre d'asymétrie de l'aldéhyde **4**, l'action du bromure d'isobutylmagnésium suivie de l'oxydation des deux alcools isomères **5** par le réactif de Jones (CrO_3, H_2SO_4, H_2O), nous ont permis d'atteindre la dihydrotagétone **2** dextrogyre ($[\alpha]_D^{24} + 13°$) (65 % à partir de **4** après purification par CPV).

Afin d'évaluer la pureté optique de l'aldéhyde **4** obtenu et par conséquent, celle de la dihydrotagétone **2** finalement isolée, nous avons hydrogéné l'aldéhyde **4** en l'aldéhyde saturé **9**, dont l'antipode S (−) était connu.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone **10** de l'aldéhyde dextrogyre **9** que nous avons préparé a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{24} - 8°$, (antipode S $[\alpha]_D^{25} + 12°$) [8]. Ce résultat montre que la pureté optique de l'aldéhyde insaturé **4** et de la dihydrotagétone que nous avons préparés est de 83 %, et il confirme que les antipodes dextrogyres de ces composés possèdent la configuration R.

DISCUSSION. — Il faut remarquer en premier lieu, que la dihydrotagétone **2** extraite par Jones et Smith de l'huile de *Tagetes glandulifera* a un pouvoir rotatoire spécifique environ 10 fois inférieur à celui de la cétone dextrogyre, pourtant partiellement racémisée, que nous avons synthétisée.

On est donc amené à penser que la dihydrotagétone naturelle est elle-même fortement racémisée, phénomène déjà observé par ailleurs [par exemple [9]], ou bien est racémisée par le traitement qui conduit à son isolement.

En second lieu, on peut être surpris du fait que l'aldéhyde insaturé **4** produit par irradiation de la R (+)-méthyl-3 cyclopentanone **3** soit partiellement racémisé. En effet,

la réaction du type I de Norrish qui conduit à l'aldéhyde **4** ne fait pas intervenir le carbone asymétrique et devrait donc être stéréospécifique. Il faut remarquer également que la méthyl-3 cyclopentanone **3** que l'on récupère (12 %) en fin d'irradiation est elle-même partiellement racémisée ($[\alpha]_D^{24}+128^\circ$ au lieu de $[\alpha]_D^{24}+143^\circ$).

Une explication à ces observations pourrait tenir, comme c'est le cas chez les cyclohexanones ([10]), à l'existence de photoéquilibres entre la cyclopentanone **3** et ses photoisomères **4**, **6**, **7**, **8**, l'intervention de composés inactifs tels que **6** et **7** provoquant une racémisation progressive de la méthyl-3-cyclopentanone **3** et de l'aldéhyde insaturé **4** qui en dérive.

Nota. — Les propriétés physiques et spectroscopiques (infrarouge, RMN de H^1) de la dihydrotagétone **2** que nous avons préparée sont identiques à celles qui ont été rapportées par les auteurs des synthèses antérieures [([4]), ([5])]. Les données de la RMN du C^{13} sont en accord avec la structure de diméthyl-2.6 octène-7 one-4. $\delta\,(10^{-6})$ (référence TMS, solvant $CDCl_3$) = C_1 et C_9 (22,87), C_2 (24,7), (C_3, C_5) (50,44 ou 52,97), C_4 (210,33), C_6 (33,59), C_7 (144,62), C_8 (114,02), C_{10} (19,95).

— La source lumineuse employée est un arc à vapeur de mercure moyenne pression « Hanovia » 500 W équipé d'un plongeant en « vycor ».

(*) Séance du 8 octobre 1973.

([1]) T. G. H. Jones et F. B. Smith, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2530.
([2]) O. P. Vig, K. L. Matta et M. S. Bhatia, *J. Ind. Chem. Soc.*, 41, 1964, p. 752.
([3]) P. Teisseire et B. Corbier, *Recherches*, 17, 1969, p. 5.
([4]) O. P. Vig, K. L. Matta, I. Ray et R. G. Anand, *Ind. J. Chem.*, 8, 1970, p. 107.
([5]) B. A. Mc Andrews et G. Riezebos, *J. C. S. Perkin*, I, 1972, p. 367.
([6]) C. C. Badcock, B. Rickborn et G. O. Pritchard, *Chem. and Industry*, 1970, p. 1053.
([7]) M. Godchot, G. Cauquil et R. Calas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, p. 1353.
([8]) L. Lardicci et L. Lucarini, *Annali di Chimica*, 54, 1964, p. 1233.
([9]) Y. R. Naves, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1220.
([10]) J. Kossanyi, B. Guiard et B. Furth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 (sous presse).

Laboratoire de Chimie organique structurale,
8, rue Cuvier,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du 4-oxahomoadamantane.*

Note (*) de MM. **Robert Durand** et **Patrick Geneste**, transmise par M. Max Mousseron.

L'utilisation de la réaction à l'hypoiodite a permis d'obtenir avec un rendement de 35 % le 4-oxahomoadamantane à partir de l'adamantanol-1.

L'activité pharmacologique des dérivés de l'adamantane a stimulé lors des dernières années le développement de synthèses en série « homo » et « hétéro » adamantyle [([1]) à ([4])]. Les recherches entreprises au laboratoire dans cette série nous ont amenés à faire une étude de la réaction à l'hypoiodite sur l'adamantanol-1.

Cette réaction qui fait intervenir un mélange de tétracédate de plomb et d'iode a été mise au point, il y a quelques années, par les chercheurs de Ciba ([5]). En série stéroïde et grâce à la présence de méthyles en position conformationnellement favorable, l'action sur les alcools secondaires ou tertiaires sur des chaînes latérales conduit aux éthers cycliques iodés ([6]).

Cette méthode a été appliquée dans la série adamantyle par Gill et coll. ([2]). La thermolyse du mélange d'hypoiodite et du méthyl 2-adamantanol-2 dans le benzène conduit au 5-iodo-5 méthyl-4 oxahomoadamantane, c'est-à-dire : passage à l'éther cyclique par agrandissement du cycle.

Par contre, partant de l'adamantanol-1 (I) la thermolyse conduit non à l'éther, mais à la iodocétone II ([7]) intermédiaire dans la synthèse de la tricyclo $[4.3.1.0^{3,8}]$ décanone-4. Nous avons repris cette préparation pour tenter d'obtenir le 4-oxahomoadamantane (III).

OH — $Pb(OAc)_4$ / I_2 → H, CH_2I, O — Al Li H_4 → H_1, O, H_2, H_3

I II III

L'action de l'hydrure d'aluminium lithium sur le produit II conduit alors à l'hétérocycle attendu par un mécanisme faisant intervenir une substitution nucléophile intramoléculaire.

H, CH_2I, O Al H_3, H → H_1, O, H_2, H_3

III

Le 4-oxahomoadamantane a les caractéristiques suivantes :

– produit blanc cristallisé F 233-234°C; infrarouge (CCl_3), ν (C–O) : 910 cm^1; 60 MHz; RMN ($CDCl_3$) : H_1 ; 251 Hz; H_2-H_3, 232 Hz, doublet; J = 2 Hz; *m/e* (M^+) = 152. Analyse : calculé %, C 78,89; H 10,69; O 10,51; trouvée %, C 78,87; H 10,67; O 10,46.

(*) Séance du 6 août 1973.

(1) J. G. Korsloot, V. G. Keizer et J. L. M. A. Schlatmann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88, 1968, p. 447.

(2) R. M. Black et G. B. Gill, *Chem. Comm.*, 1971, p. 172.

(3) P. Kovacic, J. H. Liu, E. M. Levi et P. D. Roskos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5801.

(4) V. L. Narayanan et L. Setescar, *J. Heterocyclic. Chem.*, 6, 1969, p. 445.

(5) V. C. Heystre, K. Heusler, J. Kalvoda, P. Wieland, G. Anner et A. Wettstein, *Hel. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1317.

(6) R. H. Baggaley, T. Norin et S. Sundin, *Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1709.

(7) R. M. Black et G. B. Gill, *Chem. Comm.*, 1970, p. 972.

Laboratoire de Chimie organique physique appliquée associé au C. N. R. S. LA 30,
E. N. S. C. M.,
8, *rue de l'École-Normale*,
34075 *Montpellier*.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèses et caractéristiques spectrales de chloro*-1 *et dichloro*-1.1 *triméthylsiloxy*-2 *alcanes*. Note (*) de Mme **Juliette Torri**, transmise par M. Max Mousseron.

Par action du triméthylchlorosilane sur des chloro-2 et dichloro-2.2 alcools aliphatiques en milieu basique, nous avons préparé quelques triméthylsiloxyalcanes. La synthèse des produits monochlorés à partir de chlorhydrines est préférée à celle impliquant l'ouverture d'un cycle époxydique par le triméthylchlorosilane. Nous justifions ce choix par une étude du mécanisme de la réaction appliquée à l'époxy-1.2 cyclohexane. Les spectres d'absorption infrarouge et de résonance magnétique protonique des produits sont décrits.

Dans une première partie de ce travail, consacrée à l'isomérie de rotation d'éthanes polysubstitués ([1]), nous avons étudié une série de composés du type suivant :

$$R-CHOH-CH_2Cl \quad \mathbf{1}\,a \qquad R-CHOH-CHCl_2 \quad \mathbf{1}\,b$$

$$R-CHOSi(CH_3)_3-CH_2Cl \quad \mathbf{2}\,a \qquad R-CHOSi(CH_3)_3-CHCl_2 \quad \mathbf{2}\,b$$

$$R = H,\ (CH_3)_3C,\ C_6H_5$$

Deux voies d'accès aux composés **2** *a* sont décrites : l'action directe du triméthylchlorosilane sur un époxyde aliphatique dissymétrique

$$\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{R-CH-CH_2} \quad \mathbf{1}$$

conduit généralement à **2** *a* et à son isomère $R-CHCl-CH_2OSi\ (CH_3)_3$ **2** *a'* [([2]), ([3])] dans des proportions variant en fonction de la nature du substituant R. Il nous a paru intéressant de vérifier les mécanismes les plus cités, proposés par Sauer et Patnode ([2 a]) et par Mehrotra et Bajaj ([3]), en analysant par CPV le mélange réactionnel dans le cas de l'époxy-1.2 cyclohexane **2**, soit un époxyde cyclique symétrique. Cependant, un deuxième mode de préparation ([4]) plus général conduit sans ambiguïté aux composés **2** *a* et **2** *b*, à partir des alcools correspondants **1** *a* et **2** *b* en milieu basique. Cette méthode a permis la synthèse stéréospécifique à partir des chloro-2 cyclohexanols *trans* **3** et *cis* **5**, des chloro-2 triméthylsiloxy-1 cyclohexanes *trans* **4** et *cis* **6**, des chloro-2 triméthylsiloxy-1 cyclohexanes *trans* **4** et *cis* **6**.

Action du triméthylchlorosilane sur l'époxy-1.2 cyclohexane. — L'étude de l'addition d'un halosilane donné à un époxyde dissymétrique **1** a conduit de nombreux auteurs [([2]), ([3])] à proposer un mécanisme réactionnel justifiant l'ouverture préférentielle du cycle époxydique au niveau du carbone primaire et la formation des isomères **2** *a* et **2** *a'* dans des proportions variant en fonction de l'effet inductif du substituant R. L'un (*schéma* 1) suppose une étape intermédiaire initiée par l'acide chlorhydrique résiduel contenu dans le système et conduisant à la formation d'une chlorhydrine réagissant ensuite avec l'halosilane ([2a]) :

$$\underset{\diagdown\;O\;\diagup}{CH_2-CH_2}+HCl \rightarrow HOCH_2-CH_2Cl,$$

$$HOCH_2-CH_2Cl+(CH_3)_3SiCl \rightarrow (CH_3)_3SiOCH_2-CH_2Cl+HCl.$$

Schéma 1

Mehrotra et coll. ([3]) suggèrent un mécanisme SN_2Si, impliquant une ouverture *cis* du cycle époxydique, au niveau du carbone primaire, précédée de la formation d'un coordinat de l'halosilane avec l'oxygène du cycle :

$$(CH_3)_3SiCl + \underset{\diagdown\!\!\diagup}{>}C\overset{O}{\text{———}}C< \;\longrightarrow\; >C\overset{\overset{(CH_3)_3Si-\overset{\ominus}{Cl}}{|}}{\overset{O^{\oplus}}{\text{———}}}C< \;\longrightarrow\; (CH_3)_3SiO-\!\!\!>C-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}<$$

Schéma 2

En l'absence de catalyseur, dans des conditions opératoires décrites ([2d]), nous analysons le mélange réactionnel, époxyde **2** et triméthylchlorosilane, en fin d'addition de l'halosilane. Nous observons en CPV sur colonne « Ucon Polar » la présence de deux signaux attribuables à **3** (16 %) et **4** (84 %) par comparaison avec les temps de rétention des échantillons authentiques **3**, **4**, **5**, **6**. Les spectres infrarouge et RMN du **4** isolé par rectification confirment cette attribution.

Il nous semble raisonnable de retenir le mécanisme décrit par le schéma 1, impliquant la formation de chlorhydrine réagissant ensuite avec l'halosilane. Bien que Mehrotra et coll. ([3]) assurent que l'éthoxy-1 chloro-3 propanol-2 ne réagit pas en absence de base avec le triméthylchlorosilane, il a été aussi démontré ([5]) que l'action de cet halosilane sur le méthanol est régie par un équilibre déplacé vers la formation du triméthylsiloxyméthane par addition de pyridine ou fixation de l'acide chlorhydrique libéré. Cette fixation peut être réalisée par l'interaction avec une nouvelle molécule d'époxyde.

Action du triméthylchlorosilane sur les composés **1** *a* et **1** *b*. — Le triméthylchlorosilane réagit vivement avec les alcools **1** *a* et **1** *b* en solution éthérée, en présence de pyridine ([4]).

$$R-CHOH-CH_2Cl + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{\text{pyridine}} R-CHOSi(CH_3)_3-CH_2Cl + C_5H_5N-HCl$$

Les rendements de ces réactions sont quantitatifs (de l'ordre de 80 à 90 %) et les analyses élémentaires des produits confirment leur pureté. Les points d'ébullition des

Tableau

Points d'ébullition et caractéristiques infrarouges des triméthylsiloxyalcanes monochlorés **4**, **6** *et* **2** *a* et **2** *b*

Série	N° dérivé	R	É (°C/mm Hg)	ν [Si $(CH_3)_3$] (cm^{-1})	ν [(Si—O—C—C)] (cm^{-1})
–	**4**	–	62-63/$_3$	1 255-852-759	[illegible]20
–	**6**	–	60-63/$_3$	1 253-840-753	
2 *a*	**7**	H	50/$_{35}$	1 255-840-750	1 [illegible]
2 *a*	**8**	$(CH_3)_3C$	(*)	1 253-840-755	1 [illegible]
2 *a*	**9**	C_6H_5	110/$_{0,3}$	1 255-845-753	1 120-1 1[illegible]
2 *b*	**10**	H	104/$_{135}$	1 255-844-760	1 125-1 080
2 *b*	**11**	$(CH_3)_3C$	88/$_{12}$	1 250-840-755	1 140
2 *b*	**12**	C_6H_5 «	108/$_4$	1 253-844-750	1 140-1 100

(*) Produit isolé par chromatographie en phase vapeur préparative.

alcoxysilanes isolés par distillation sont notés dans le tableau ainsi que les fréquences caractéristiques du chaînon (Si–O–C–C) en absorption infrarouge (solvant CS_2).

Les vibrations incluant le groupement Si $(CH_3)_3$ terminal sont pratiquement indépendantes de la molécule ([6]). Nous observons trois bandes intenses : l'une à 1 250 cm^{-1} attribuable au δ_s CH_3), les deux autres d'intensité inégale à 840 et 755 cm^{-1} dues aux vibrations d'élongation Si–CH_3. L'absorption du fragment (Si–O–C–C) se traduit généralement par deux bandes correspondant aux vibrations

$$\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})+\nu(\text{C}-\text{O}) \quad [(^3), (^7)].$$

L'absorption du chaînon Si—O est très intense à environ 1 090 cm^{-1}, à côté de la vibration C–O à 1 120 cm^{-1}, pour les composés **7**, **9**, **12**. Les dérivés aliphatiques **8**, **11**, absorbent en une bande unique à 1 110 et 1 140 cm^{-1} respectivement, dans la région des vibrations C–O. Ce déplacement de la bande d'absorption du vibrateur Si–O–C est remarquable pour le composé **11**. Il semble lié à des phénomènes d'interaction qui, dans les séries des composés **2** *a* et **2** *b*, ont un effet maximal pour le dérivé le plus substitué ([1]).

SPECTRES RMN DES TRIMÉTHYLSILOXYALCANES. — Au spectre du dérivé **7**, du type AA'BB', nous appliquons la méthode classique décrite par Emsley et coll. ([8]) :

– dérivé **7** : $CH_AH_{A'}$, OSi $(CH_3)_3$–$CH_BH_{B'}$Cl (solvant CS_2) :

$$\delta_A-\delta_B=0{,}3.10^{-6}; \qquad J_{AA'}=-7{,}24\text{ Hz};$$

$$J_{BB'}=-12{,}76\text{ Hz}; \qquad J_{AB}=7{,}96\text{ Hz}; \qquad J_{BC}=4{,}73\text{ Hz};$$

– dérivé **10** : $CH_AH_AOSi(CH_3)_3$–CH_BCl_2 (solvant CCl_4) :

$$\delta_A=3{,}65.10^{-6}; \qquad \delta_B=5{,}33.10^{-6}; \qquad J_{AB}=6{,}00\text{ Hz}.$$

L'analyse des spectres (type ABC, ABX et A_2X) des composés **8**, **9**, **11**, **12** est notée dans un précédent mémoire ([1]).

(*) Séance du 24 septembre 1973.

([1]) J. TORRI et H. BODOT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 89.

([2]) (*a*) R. O. SAUER et W. PATNODE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1548; (*b*) K. A. ANDRIANOV, N. N. SAKOLOV, E. N KHRUSTALEVA et L. N. YUKINA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 1955, p. 531; (*c*) M. F. SHOSTAKOVSKII, M. S. MALINOSVKII, M. K. ROMANTSEVITCH et D. A. KOCHKIN, *Ibid.* 1956, p. 632; (*d*) M. S. MALINOVSKII et M. K. ROMANTSEVITCH, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 27, 1957, p. 1935.

([3]) R. C. MEHROTA et P. BAJAJ, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 41.

([4]) W. GERRARD et K. D. KILBURN, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1536.

([5]) A. I. CHERNYSCHEV et V. V. YASTREBOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 1971, 41 (3), p. 714.

([6]) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1958, p. 334.

([7]) A. L. SMITH, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 87.

([8]) J. W. EMSLEY, J. FEENEY et L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1re éd., Pergamon Press, Oxford, I, p. 399.

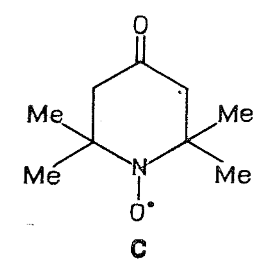
Laboratoire de Chimie physique organique,
Campus Valrose,
Université de Nice,
06034 *Nice-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation des propriétés électriques du tétraméthyl*-2.2.6.6 *pipéridinone*-4 *oxyde*-1 *au voisinage de sa température de transition.* Note (*) de MM. **Alain Petit** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

A 26°C, l'énergie d'activation qui décrit la variation, en fonction de la température, de la conductivité électrique du tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridinone-4 oxyde-1 (tanone), subit une importante variation. L'étude enthalpique différentielle a permis de déceler, au voisinage de la même température, une transition solide-solide.

Nous avons récemment décrit les conditions dans lesquelles nous avons mesuré, en courant continu, la résistivité électrique de plusieurs solides organiques appartenant à la catégorie des radicaux libres stables ([1]). Parmi ceux-ci, le tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridinone-4 oxyde-1 ou tanone **C** se singularise par le fait qu'il subit à 26°C une modification réversible qui s'accompagne d'une importante variation de son énergie d'activation de conductivité.



Tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridinone-4 oxyde-1 ou tanone.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right),$$

σ : conductivité à la température T (K);

k : constante de Boltzmann;

E : énergie d'activation de conductivité;

σ_0 : facteur préexponentiel ayant les dimensions d'une conductivité.

E = 2,15 eV, lorsque la température varie de +6 à +26°C,

E = 3,95 eV, lorsque la température varie de +26°C au point de fusion du composé **C** (F+38°C).

Nous donnons ci-après quelques précisions sur les expériences qui nous ont permis d'associer cette variation de l'énergie d'activation de conductivité à une transition solide-solide.

1. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Les résistivités électriques ont été mesurées en utilisant une cellule et un montage que nous avons déjà décrits [(1), (2)]. Nous avons suivi l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température en soumettant l'éprouvette examinée à plusieurs cycles d'échauffement et de refroidissement au cours desquels la température variait de 5°C/h.

Les essais d'analyse enthalpique différentielle ont été effectués avec un appareil de type M_2 (licence du C.N.R.S.). L'échantillon étudié, préalablement pulvérisé, était alternativement chauffé à 45°C et refroidi à −10°C selon un programme qui imposait une variation de

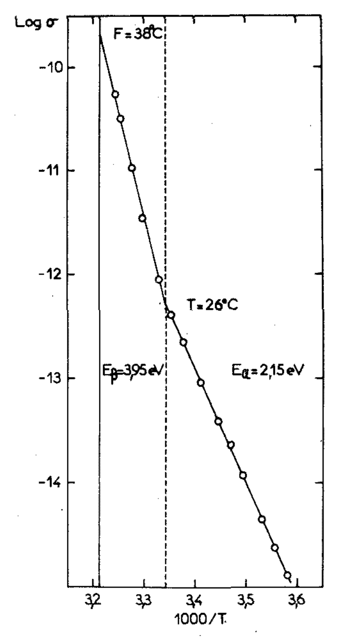


Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique du tanone en fonction de la température dans l'intervalle compris entre +6 et +38°C (fusion du produit).

En ordonnée : logarithme décimal de la conductivité exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

En abscisse : 1000/T exprimé en K^{-1}.

température de 2°C/mn. Afin d'éviter toute influence de l'oxygène, nous avons opéré sous balayage d'azote.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les figures 1 et 2 représentent respectivement les résultats de nos mesures électriques et calorimétriques. La première met en évidence, à 26°C, le net accroissement de l'énergie d'activation de conductivité qui passe de 2,15 eV (+6 à +26°C) à 3,95 eV (+26 à +38°C).

Sur la seconde, on observe vers 26°C (± 2°C) un phénomène enthalpique de même signe que celui qui accompagne la fusion et qui est donc endothermique lorsque la transformation a lieu dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$. Cette évolution est parfaitement réversible.

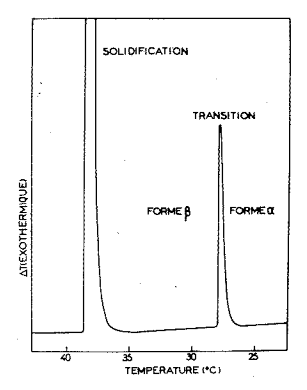


Fig. 2. — Phénomènes enthalpiques accompagnant le refroidissement d'un échantillon de tanone.
Détection par analyse thermique différentielle.
Vitesse de refroidissement : 2°C/mn.

3. COMMENTAIRE. — Les changements d'énergie d'activation de conductivité observés dans les solides organiques sont généralement interprétés en considérant soit l'influence d'impuretés [(3), (4), (5)], soit l'existence d'une transition solide-solide [(6), (7), (8)]. Dans le cas du tanone, la concordance entre la température correspondant à la discontinuité électrique et celle à laquelle se produit la transition que l'on détecte par analyse thermique différentielle, permet de trancher en faveur de la deuxième hypothèse. Ce phénomène peut être rapproché d'une évolution analogue rapportée dans le cas de l'hydroquinone (9).

(*) Séance du 1er octobre 1973.
(1) A. PETIT et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 985.
(2) A. PETIT, *Thèse de Spécialité*, Nancy, juillet 1971.
(3) G. P. BROWN et S. AFTERGUT, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1356.
(4) D. C. NORTHROP et O. SIMPSON, *Proc. Roy. Soc. London*, 234, 1956, p. 124.
(5) J. KOMMANDEUR et L. S. SINGER, *Symposium on electrical conductivity in organic solids*, H. Kallmann et M. Silver Eds, Interscience, New-York, 1961, p. 325.
(6) K. WIHKSNE et A. E. NEWKIRK, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 2184.
(7) F. GUTMANN et A. NETSCHEY, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2355.
(8) S. MATSUMOTO et T. TSUKADA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 2023.
(9) K. PIGNON, *Roczniki Chem.*, 29, 1955, p. 939.

Laboratoire
de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S.,
E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'ion* Mo^{5+} *dans les dioxydes de titane* (*anatase et rutile*), *d'étain et de germanium* (*amorphe et hexagonal*). Note (*) de MM. **Paul Meriaudeau, François Lecomte** et **Pierre Vergnon**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité et la sélectivité catalytiques des oxydes métalliques utilisés comme masses de contact sont liées le plus souvent à la teneur et à la nature des ajouts que constituent les cations hétérovalents additionnés. La méthode de préparation des oxydes métalliques divisés, mise au point au laboratoire ([1]), permet non seulement de préparer un grand nombre de ces oxydes (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, SnO_2, GeO_2, ZrO_2, V_2O_5, Fe_2O_3, Cr_2O_3) sous un même aspect morphologique (grains non poreux), mais aussi d'incorporer des cations étrangers dans des conditions souvent irréalisables par d'autres méthodes et notamment sans autre modification de l'oxyde que sa composition chimique. C'est dans le but d'étudier d'une part l'influence de la nature de l'oxyde hôte sur un même cation hétérovalent ajouté et d'autre part l'influence de l'incorporation de différents cations hétérovalents dans un même oxyde qu'une première série de catalyseurs a été préparée. Les résultats obtenus à l'aide de la RPE, concernant l'incorporation du molybdène dans TiO_2, SnO_2 et GeO_2 sont résumés dans cette Note.

Les oxydes purs sont obtenus ([1]) par décomposition du chlorure correspondant, à l'état de vapeur, dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique et sont récupérés par précipitation électrostatique. Les oxydes dopés au molybdène sont obtenus par la même méthode mais en partant d'un mélange des chlorures métalliques en quantité convenable. L'incorporation de l'ion molybdène se fait ainsi de façon homogène dans toute la masse de l'oxyde, sans

TABLEAU

Catalyseur	Structure cristalline	Température enregistrement des spectres (K)	Tenseur g	Tenseur hyperfin (cm^{-1})	Tenseur superhyperfin (cm^{-1})
TiO_2-Mo (0,3 %) (*)....	Anatase	77	$g_{\parallel} = 1{,}917$	$A_{\parallel} = 74.10^{-4}$	Non détecté
			$g_{\perp} = 1{,}828$	$A_{\perp}$ non résolu	
	Rutile	»	$g_1 = 1{,}919$	$A_1 = 65.10^{-4}$	
			$g_2 = 1{,}822$	$A_2 = 25.10^{-4}$	
			$g_3 = 1{,}799$	$A_3 = 32.10^{-4}$	
SnO_2-Mo (0,3 %) (*)....	Rutile	77 et 298	$g_1 = 1{,}920$	$A_1 = 56.10^{-4}$	$Sn_{(A)}$ $44{,}3.10^{-4}$
			$g_2 = 1{,}883$	A_2 –	$Sn_{(B)}$ –
			$g_3 = 1{,}820$	A_3 –	
GeO_2-Mo (0,3 %) (*)...	Amorphe	77 et 298	$g_{\parallel} = 1{,}912$	Non détecté	non résolu
			$g_{\perp} = 1{,}940$		
	Hexagonal	»	$g_1 = 1{,}948$	A_1 63.10^{-4}	
			$g_2 = 1{,}904$	A_2 –	
			$g_3 = 1{,}844$	A_3 28.10^{-4}	

(*) Les teneurs en molybdène sont évaluées à partir des quantités de chlorure de molybdène mélangés au chlorure correspondant à l'oxyde hôte.

modification de ses propriétés texturales qui dépendent uniquement des conditions de fonctionnement du réacteur à flamme ([2]). Le dioxyde de titane (pur ou dopé) présente la structure de l'anatase et est constitué de grains non poreux monodispersés d'un diamètre moyen de 180 Å. L'oxyde d'étain (pur ou dopé) est également constitué de grains de même taille (200 Å) et il présente la structure du rutile, alors que le dioxyde de germanium (pur ou dopé) est amorphe aux rayons X mais conserve le même aspect granulométrique (taille des grains 200 Å). L'anatase (TiO_2) est transformée en rutile par traitement thermique à 800°C pendant 15 h et le dioxyde de germanium amorphe acquiert la structure hexagonale par chauffage à 1 130°C. Les spectres RPE sont enregistrés sur un spectromètre « Varian E 3 » et les valeurs des tenseurs g sont mesurées par comparaison avec celui du DPPH.

Les différentes caractéristiques spectrales des oxydes étudiés sont résumées dans le tableau.

Les espèces paramagnétiques responsables des spectres observés sont attribuées à des ions Mo^{5+} pour les raisons suivantes :

– Les oxydes purs (TiO_2, SnO_2, GeO_2) ne donnent pas de spectre RPE dans les mêmes conditions et ils ne diffèrent des échantillons dopés que par la présence du molybdène.

– La structure hyperfine indique que le spin nucléaire est de 5/2 et le rapport des amplitudes des raies satellites avec la raie centrale est dans le rapport compatible avec les concentrations isotopiques en Mo (I = 0) et Mo (I = 5/2).

– Dans le cas de TiO_2 dopé au molybdène ([3]), les résultats obtenus à partir des solides polycristallins sont tout à fait comparables à ceux obtenus à partir de monocristaux ([4]). Cette comparaison n'est pas possible dans le cas de SnO_2 et GeO_2, solides pour lesquels l'ion molybdène n'a pas été étudié dans les monocristaux de même structure.

– Les valeurs des tenseurs g mesurées sont très proches de celles obtenues avec d'autres ions nd^1 [([4]), ([5])] introduits dans ces mêmes matrices. Elles conduisent donc à admettre l'état 5^+ pour le molybdène.

L'absence des raies correspondant à la réduction à l'état 3^+ des cations des oxydes hôtes (TiO_2, SnO_2, GeO_2) permet de supposer que l'excès de charge crée par la présence d'ions Mo^{5+} est compensé par l'oxygène.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

([1]) M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU, S. J. TEICHNER et P. VERGNON, *J. Colloid and Interf. Science*, 39, 1972, p. 79.

([2]) F. JUILLET, F. LECOMTE, H. MOZZANEGA, S. J. TEICHNER, A. THÉVENET et P. VERGNON, *Faraday Soc. Disc.* (Fogs and Smokes), 1973 (sous presse).

([3]) M. CHE, G. FICHELLE et P. MERIAUDEAU, *Chem. Phys. Lett.*, 17, 1972, p. 66.

([4]) RU TAO KYI, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 151; TE TSE CHANG, *Ibid.*, 136 A, 1964, p. 1413.

([5]) H. J. GERRITSEN et H. R. LEWIS, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1010; T. PURCELL et R. A. WEEKS, *Phys. Lett.*, 38 A, 1972, p. 473.

Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.,
39, *boulevard du* 11 *Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption avec condensation sur surfaces inhomogènes : Recherche de l'équation décrivant l'isotherme.* Note (*) de M. **Paul Degoul**, présentée par M. Marcel Roubault.

L'adsorption localisée avec interactions latérales est décrite par l'équation de Fowler. Pour que cette équation, valable dans le cas de surface homogène, puisse rendre compte des résultats expérimentaux sur surface énergétiquement hétérogène, il faut utiliser l'approximation 0-1 de la condensation avec les risques qu'elle comporte [(5), (6)]. L'auteur montre qu'en l'absence de cette approximation on ne peut aboutir à une expression satisfaisante du point théorique, directement à partir de l'équation de Fowler.

INTRODUCTION. — L'étude expérimentale de l'absorption des collecteurs de la flottation sur les surfaces minérales hétérogènes permet d'affirmer qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption avec condensation pour les longueurs de chaînes supérieures à 8 atomes de carbone ($\omega > 4\,k\,T$) [(1), (5)]. L'équation de Fowler ne rend pas compte directement des résultats expérimentaux ainsi obtenus. Il est nécessaire d'utiliser l'approximation de la condensation.

On peut penser qu'une combinaison des différentes expressions du même potentiel chimique, relative à chaque domaine homogène en équilibre avec la solution, puisse permettre d'obtenir une expression contenant des grandeurs caractéristiques de la surface entière et non plus relatives à un domaine particulier. Ceci présenterait l'avantage de pouvoir caractériser quantitativement l'hétérogénéité de la surface, directement à partir de l'examen de l'isotherme expérimentale.

1. RAPPEL DE L'ÉQUATION TRADUISANT LES PHÉNOMÈNES LORS DE L'ADSORPTION LOCALISÉE, AVEC INTERACTIONS LATÉRALES, SUR UNE SURFACE ÉNERGÉTIQUEMENT HOMOGÈNE. SIGNIFICATION PHYSIQUE DES PARAMÈTRES INTRODUITS (ADSORPTION NON DISSOCIATIVE). — On montre que l'équation de Fowler (2) peut s'écrire à l'interface solide-liquide en prenant comme état de référence, pour la phase condensée superficielle, un plan réticulaire du cristal propre de l'adsorbat [(3), (4)] :

$$(1) \qquad \frac{\Delta\mu}{kT} = \ln\frac{\text{Ce}}{\text{CMC}} = \frac{\omega}{2kT}(1-2\theta)+\ln\frac{\theta}{1-\theta}-\left(\frac{\varphi^0_{a,1}-\varphi^0_0}{kT}\right).$$

— Le terme en $\theta\omega$ représente l'énergie potentielle d'interaction latérale par molécule dans la phase superficielle. Ce terme ne varie linéairement que jusqu'à $\theta = \theta_c \simeq 1/100$, valeur du degré de recouvrement pour laquelle intervient la condensation. Au-delà de cette valeur, l'énergie d'interaction latérale est constante et égale à $\omega/2$ (4).

— Le terme en $k \ln [\theta/(1-\theta)]$ représente l'entropie différentielle de configuration de la phase superficielle.

2. RECHERCHE DE L'ÉQUATION DE L'ISOTHERME MULTISITES DANS LE CADRE DE L'ADSORPTION LOCALISÉE AVEC CONDENSATION. — L'étude de l'équation (1) et des isothermes expérimentales sur surfaces inhomogènes (4) nous permet d'affirmer que :

— les condensations, qui se produisent sur chacun des m domaines énergétiquement homogènes qui composent la surface hétérogène, se font dans l'ordre des $\varphi^0_{a,i}$ décroissants :

$$\varphi^0_{a,1} > \ldots > \varphi^0_{a,i} > \ldots > \varphi^0_{a,m};$$

— le remplissage de chaque domaine commence en toute rigueur en même temps. Cependant le degré de recouvrement pour le domaine p ($\varphi^0_{a, p}$) sera supérieur à celui du domaine q ($\varphi^0_{a, q}$) quelconque ($p < q$ et $\varphi^0_{a, p} > \varphi^0_{a, q}$).

Donc, à une valeur donnée Ce de la concentration d'équilibre, correspondant les taux de remplissage : $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \ldots, \theta_n$ relatifs aux domaines $1, 2, \ldots, n$. Il reste donc $(m - n)$ domaines de la surface pour lesquels le taux de remplissage est tout à fait négligeable.

D'après les considérations précédentes on peut essayer de combiner les n équations (1) en faisant la somme. Il vient

$$(2) \qquad -\sum_{i=1}^{n} \omega\theta_i + kT \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i} - \sum_{i=1}^{n} \varphi^0_{a, i} + n\left(\varphi^0_0 + \frac{\omega}{2}\right) = nkT \ln \frac{\text{Ce}}{\text{CMC}} = n\,\Delta\mu.$$

Examinons la signification physique de chacun de ces termes :

— $\sum_{i=1}^{n} \omega\theta_i$ traduit la somme des interactions latérales en multisites.

Nous avons vu qu'en fait, dans chaque domaine i, l'interaction latérale n'est proportionnelle à θ_i que dans un domaine très restreint limité par θ_c. Elle devient donc très rapidement constante et égale à $\omega/2$ [du fait du modèle choisi ([7])]. En regard de θ le degré de recouvrement global, cette petite fraction de θ_i devient tout à fait négligeable, si bien que l'interaction latérale dans le domaine i peut être posée égale à $\omega/2$ quel que soit θ. Dans ces conditions, il vient

$$\sum_{i=1}^{n} \omega\theta_i = n\frac{\omega}{2};$$

— $kT \sum_{i=1}^{n} \ln [\theta_i/(1-\theta_i)] = kT \ln \prod_{i=1}^{n} \theta_i/(1-\theta_i)$ représente la somme des entropies différentielles de configuration;

— $\sum_{i=1}^{n} \varphi^0_{a, i}$ est la somme des interactions normales. Si l'on désigne par $\Phi^0_{a, m}$ le valeur moyenne des $\varphi_0^{a, i}$, alors :

$$\sum_{i=1}^{n} \varphi^0_{a, i} = n\,\Phi^0_{a, m}.$$

L'équation (2) se transforme alors :

$$(3) \qquad \frac{kT}{n} \ln \prod_{i=1}^{n} \frac{\theta_i}{1-\theta_i} - \Phi^0_{a, m} + \varphi^0_0 = kT \ln \frac{\text{Ce}}{\text{CMC}} = \Delta\mu.$$

On voit donc bien ainsi apparaître un terme intensif qui caractérise l'hétérogénéité de la surface. $\Phi^0_{a, m}$ est une valeur différentielle par construction. Elle dépend du nombre de domaines sur lequel on arrête la sommation, i. e. en fait de θ. $\Phi^0_{a, m}$ représente, non pas l'énergie potentielle d'interaction normale d'un domaine particulier, mais le potentiel d'interaction de la surface entière, pour une valeur donnée de θ global. On montre aisément que c'est seulement dans le cas d'une surface homogène que $\Phi^0_{a, m} = \varphi^0_{a, 1}$ est constant et indépendant de θ.

Mais l'équation (3) reste implicite en θ. On ne peut donc obtenir ainsi une équation décrivant l'isotherme lors de l'adsorption sur surface hétérogène sans donner au préalable la fonction de distribution.

LISTE DES SYMBOLES :

Ce : concentration d'équilibre entre la solution et la phase superficielle en molécules par litre;
CMC : concentration micellaire critique de l'adsorbat (concentration de saturation);
k : constante de Boltzmann;
N : Nombre total de molécules;
n_a : nombre de molécules dans la phase superficielle;
m : nombre total de domaines homogènes de la surface hétérogène, caractérisés chacun par une valeur $\varphi^0_{a,i}$;
S : surface totale de l'adsorbant $= \sum_{i=1}^{m} S_i$;
S_i : surface d'un domaine énergétiquement homogène;
T : température absolue;
φ^0_0 : valeur de l'énergie potentielle d'interaction normale, pour une molécule de l'adsorbat placée dans la position du pas répétable de la micelle;
$\varphi^0_{a,1}$: valeur de l'énergie potentielle d'intéraction normale, pour une molécule située dans la phase superficielle. Adsorbant homogène;
$\varphi^0_{a.i}$: valeur de l'énergie potentielle d'interaction normale, pour une molécule adsorbée sur le domaine énergétiquement homogène i. Adsorbant hétérogène;
$\Phi^0_{a.m}$: énergie potentielle moyenne d'interaction normale au degré de recouvrement θ;
Δμ : différence des potentiels chimiques de la solution pour les concentrations : Ce en équilibre avec la phase adsorbée, et CMC;
ω : somme des énergies latérales pour une molécule dans un plan réticulaire du cristal propre de l'adsorbat (micelle). Dans la position du pas répétable cette molécule aura pour énergie d'interaction latérale : ω/2, qu'elle soit dans la phase superficielle ou dans la micelle;
θ_i : valeur du degré de recouvrement du domaine homogène i;
θ_c : valeur du degré de recouvrement pour lequel débute la condensation;
θ : valeur du degré de recouvrement global en surface hétérogène $= \sum_{i=1}^{m} (S_i/S)\, \theta_i$.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. M. CASES et B. MUTAFTSCHIEV, *Surf. Sci.*, 9, 1968, p. 57.
(2) R. H. FOWLER, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 32, 1936, p. 144.
(3) J. M. CASES, *Thèse*, Nancy, 1967.
(4) J. J. PREDALI et J. M. CASES, *Thermodynamics of the adsorption of co-lectors* (10*th Int. Process. Congr.*, London, 1973.
(5) P. DEGOUL, *Thèse*, Nancy, 1973.
(6) R. H. VAN DONGEN et J. C. P. BROEKHOFF, *Surf. Sci.*, 18, 1969, p. 462-469.
(7) P. DEGOUL et L. M. CASES (à paraître).

Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais de l'École Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de Prospection minière et C. N. R. S.,
B. P. n° 452,
54001 *Nancy-Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par RMP de deux oxazolidines*-1.3 *non substituées en* 4 *et* 5. Note (*) de MM. **Jean Devillers, Dao Huy Giao,** et **Jacques Navech,** transmise par M. Max Mousseron.

On donne les résultats de l'analyse des spectres de RMP de deux oxazolidines-1.3. Une analyse conformationnelle au niveau du fragment C_4—C_5 donne des résultats comparables à ceux obtenus pour les dérivés de l'oxazaphospholanne-1.3.2.

A notre connaissance, l'étude structurale des oxazolidines-1.3 n'a été abordée par la RMP qu'en 1970 (1) et les spectres n'ont été dépouillés de façon complète que pour des composés diversement substitués en 4 et 5. L'étude structurale par RMN des dérivés de l'oxazaphospholannes-1.3.2 (2) a montré l'intérêt qu'il y a à comparer les résultats obtenus pour des composés renfermant le cycle

```
             O—C(H)(H)
           /  1  5|
      >X²          |
           \  3  4|
             N—C(H)(H)
             |
```

où X est un atome différent du phosphore. Les résultats que nous présentons ici concernent deux oxazolidines-1.3 dont le carbone C_2 est asymétrique : l'isopropyl-2 phényl-3 oxazolidines-1.3 dont le carbone C_2 est asymétrique : l'isopropyl-2 phényl-3 oxazolidine-1.3 (composé I) et l'isopropyl-2 méthyl-3 oxazolidine-1.3 (composé II).

Analyse des spectres de RMP. — La partie délicate à analyser du spectre de composés de ce type est constituée par les deux massifs correspondant aux protons portés par les atomes de carbone C_4 et C_5. Ces protons sont en général indépendants des autres protons de la molécule et constituent en raison de la dissymétrie du cycle un système du type ABKL. Les protons désignés par A et B selon la convention habituelle (c'est-à-dire ceux résonnant à champ faible) sont ceux portés par le C_5 et les protons KL sont ceux portés par le C_4. Ces faits sont bien vérifiés pour le composé I. Pour le composé II, on doit apporter deux corrections. Un effet anisotropique, dû peut-être au doublet libre de l'azote voisin, sépare de façon nette les protons K et L et le spectre est plutôt du type ABKX. D'autre part nous avons pu mettre en évidence un couplage à longue distance entre le proton K et le proton porté par le carbone C_2.

Dans le cas du composé I le système vicinal ABL a été dépouillé en première approximation comme un système ABXY par la méthode de Diehl et Chuck (3) que nous avions déjà utilisée par ailleurs (4). Le calcul dans le second ordre et l'affinage des paramètres ont été réalisés au moyen du programme LOACOON III. Le choix entre les solutions a été fait en établissant par INDOR le diagramme d'énergie expérimental et en le comparant aux diagrammes des différentes solutions. Enfin le spectre calculé a été simulé en tenant compte de la largeur des raies à l'aide du programme CACTUS II adapté à une calculatrice « IBM 7 044 » et à un traceur « CALCOMP 663 », ce qui a permis de constater

un très bon accord entre le spectre calculé et le spectre expérimental. Le même processus a été employé pour le composé II mais les paramètres approximatifs de départ ont été obtenus aisément dans le premier ordre par simple examen du spectre.

Les résultats sont consignés dans le tableau. On remarquera que les deux méthyles du groupement isopropyle sont inéquivalents ce à quoi on pouvait s'attendre puisqu'ils sont diastéréotopiques du fait de la chiralité de l'atome de carbone C_2.

TABLEAU

	Composé I	Composé II
Solvant	Pyridine d^5	$CDCl_3$
Concentration	50 % en vol.	25 % en vol.
Température	27°C	27°C
Référence	TMS	TMS
δ_A	$3,93.10^{-6}$	$3,81.10^{-6}$
δ_B	3,75 »	3,78 »
δ_K	3,36 »	3,14 »
δ_L	3,20 »	2,59 »
$\delta_{C_2-\underline{H}}$	4,95 »	3,63 »
$\delta_{C\underline{H}(Me)_2}$	2,08 »	1,70 »
δ CH(CH₃)(C̲H̲₃)	0,80 »	0,90 »
δ CH(CH₃)(C̲H̲₃)	1,00 »	0,95 »
$\delta_{N-C\underline{H}_3}$	–	2,32 »
$^2J_{AB}$	— 7,9 Hz	— 7,25 Hz
$^2J_{KL}$	— 8,5	— 9,7
$^3J_{AK}$	+ 6,45	+ 4,6
$^3J_{AL}$	+ 5,4	+ 7,2
$^3J_{BK}$	+ 6,2	+ 5,5
$^3J_{BL}$	+ 7,0	+ 7,9
^3J $C_2\underline{H}-C\underline{H}(CH_3)_2$	~ 3	4,1
$^3J_{C-\underline{H}(C\underline{H}_3)_2}$	~ 7	~ 7
$^4J_{C_2\underline{H}-N-C-\underline{H}_K}$	–	~ 0,4

ÉTUDE STRUCTURALE. — Dans l'état actuel de notre étude, nous n'avons pu fixer la position des protons ABKL par rapport au substituant isopropyle. Néanmoins nous avons pu, sur le composé I, mener une étude conformationnelle au niveau du fragment C_4-C_5 comme nous l'avons fait pour les oxazaphospholannes-1.3.2 (2). La faible différence entre les constantes de couplages vicinales nous a fait supposer que la molécule était, à ce niveau, le siège d'un mouvement de libration. Après correction des constantes de couplage, pour tenir compte de l'effet dû à l'électronégativité de l'oxygène et de l'azote (5) et en admettant que les angles dièdres définis par les protons et la liaison C_4-C_5 valaient, en degré, α, $(120-\alpha)$ et $(120+\alpha)$, on peut montrer (2) que si on donne à la courbe de Karplus la forme analytique

$$\begin{cases} J = A\cos^2\psi, & 0 \leqq \psi \leqq 90^0, \\ J = A'\cos^2\psi, & 90 \leqq \psi \leqq 180^0, \end{cases}$$

on aboutit, dans le cas d'une molécule soumise à un mouvement de libration, à un système de trois équations à quatre inconnues qui sont : A, A′, α et x (proportion dans le mélange d'un des deux conformères). En se donnant ici la valeur moyenne de A′ trouvée pour les oxazaphospholannes-1.3.2 (A′ ≑ 9,6), le calcul n'a été possible qu'en supposant les protons A et K d'une part et B et L d'autre part en position *cis*. Les résultats sont :

$$\alpha = 55°,$$

$$A = 25{,}1,$$

$$x = 58\%.$$

Compte tenu des hypothèses simplificatrices, on voit d'après ces résultats que la proportion, à température ambiante, des conformères serait sensiblement la même. D'autre part les valeurs de α et de A sont très voisines de celles trouvées pour les oxazaphospholannes-1.3.2 non substitués en 4 et 5 ($\alpha_{moy} = 55°$, $A = 25{,}8$) et on remarque que dans ce cas aussi A est supérieur à A′. La similitude des valeurs de ces « constantes de Karplus » fait penser qu'à défaut d'autre signification, elles pourraient décrire empiriquement les systèmes vicinaux $O—CH_2—CH_2—N$ dans les cycles pentagonaux. Un calcul de ce type n'a pu être mené sur le composé II en raison de la grande différence entre les constantes de couplage géminées, ce qui a sans doute une incidence sur les angles dièdres qui ne peuvent plus être décrits par le seul paramètre α.

(*) Séance du 6 août 1973.

(1) DAO HUY GIAO, *Thèse*, Toulouse, 1970.
(2) J. DEVILLERS, *Thèse*, Toulouse, 1972.
(3) P. DIEHL et R. J. CHUCK, *Mol. Phys.*, 13, 1967, p. 417.
(4) J. DEVILLERS, J. NAVECH et J. P. ALBRAND, *Org. Magn. Res.*, 3, 1971, p. 177.
(5) P. VOTTERO, *Thèse*, Grenoble, 1970.

Laboratoire des Composés Azotés polyfonctionnels,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex*
et
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote
(*Chimie physique II*),
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLECTRIQUES. – *Étude conformationnelle des phénothiazines* N- *substituées : application aux relations structure-activité.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe**, **Alain Blanc** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a attribué les différentes activités biologiques d'une série de phénothiazines-2.10 substituées à divers conformères en supposant leur coexistence en solution. Suivant l'estimation approchée de leurs concentrations, en utilisant leurs moments dipolaires théoriques, on a calculé le moment moyen du mélange hypothétique puis comparé cette valeur avec la valeur expérimentale.

Les dérivés de substitution de la dibenzoparathiazine, molécules répondant à la formulation plane

constituent une série de structure remarquablement homogène et sont capables de provoquer de multiples actions biologiques. Or, si l'on excepte les activités enzymatiques qui peuvent être rattachées à la complexation d'une coenzyme hétérocyclique [(1) à (3)] ou métallique [(4), (5)] par le noyau phénothiazine lui-même [(6), (7)] et qui ne sauraient donc être le propre de telle ou telle molécule, de nombreux auteurs, depuis les travaux de Karreman, Isenberg et Szent-Györgyi (8), ont invoqué le pouvoir électron-donneur des phénothiazines pour en expliquer le mécanisme d'action biologique [(9) à (13)]. S'il paraît indéniable que cette propriété intervient, il est cependant difficile d'admettre, compte tenu de sa relative constance [(14) à (16)], qu'elle puisse gouverner, à elle seule, l'une des nombreuses activités inégalement réparties dans chacune de ces drogues.

Il nous est donc apparu intéressant de rechercher si la multiplicité d'action ne dépendait pas plutôt de l'existence en solution de structures conformationnelles différentes dont l'existence avait déjà été circonspectement suggérée pour expliquer diverses anomalies expérimentales [(17) à (20)].

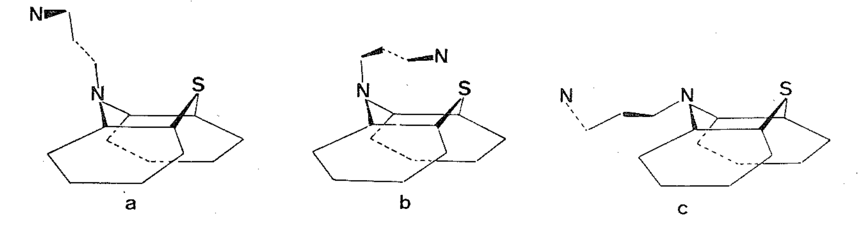
Dans ce but, après avoir préparé à partir de leurs sels les bases organiques dont le détail est donné dans le tableau I, nous en avons vérifié la pureté par électrophorèse sur « Sephadex G 10 ».

TABLEAU I

Composé	X	R
Alimémazine	H	$CH_2—CH(CH_3)—CH_2—N(CH_3)_2$
Aminopromazine	H	$CH_2—CH[N(CH_3)_2]—CH_2—N(CH_3)_2$
Chlorproéthazine	Cl	$CH_2—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$
Chlorpromazine	Cl	$CH_2—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2$
Cyamépromazine	$C \equiv N$	$CH_2—CH(CH_3)—CH_2—N(CH_3)_2$
Oxomémazine (dioxo-5.5)	H	$CH_2—CH(CH_3)—CH_2—N(CH_3)_2$
Prométhazine	H	$CH_2—CH(CH_3)—N(CH_3)_2$

Si nous admettons l'hypothèse de l'existence de multiples conformères, la compilation comparative des principaux résultats pharmacologiques codés publiés pour chacun des produits étudiés permet d'en estimer de manière approchée les fractions molaires à partir

des valeurs numériques arbitraires dues au code choisi. Nous avons retenu comme conformères décalés limites les deux configurations H extra (*a* et *b*) et la configuration H intra-étalée (*c*). Nous avons sciemment négligé la structure H intra-repliée qui possède, d'évidence, le minimum de probabilités d'existence en raison de sa compacité qui suppose le maximum d'interactions de répulsion.



Nous avons rassemblé dans le tableau II le code pharmacologique de nos produits [en prenant «+» comme unité et « (+) » comme demi-unité] et les fractions molaires, x_1, x_2, x_3, que l'on peut en déduire pour les trois conformères.

TABLEAU II

Composé	Activité neuroleptique	x_1	Activité antihistaminique	x_2	Activité anticholinergique	x_3
Alimémazine.........	+ + + +	0,62	+ +	0,31	(+)	0,07
Aminopromazine.....	+	0,17	—	0,00	+ + + + +	0,83
Chlorproéthazine.....	+ + +	0,60	+	0,20	+	0,20
Chlorpromazine......	+ + + +	0,80	(+)	0,10	(+)	0,10
Cyamépromazine.....	+ + + +	0,62	+ +	0,31	(+)	0,07
Oxomémazine........	+	0,17	+ + + + +	0,83	—	0,00
Prométhazine........	+ +	0,29	+ + +	0,42	+ +	0,29

Nous avons, ensuite, pour chaque conformation, calculé le moment dipolaire par addition vectorielle. Ces calculs ont été réalisés pour les deux plicatures limites qui correspondent à l'incertitude couramment admise sur la mesure de l'angle dièdre α que font entre eux les deux plans définis par chacun des cycles aromatiques. De plus, nous avons postulé que, dans le cas du conformère dit replié (*b*), il était logique d'admettre une moindre valeur pour ce même angle dièdre et cela pour tenir compte au mieux des encombrements stériques.

Ultérieurement, en utilisant les valeurs, μ_1, μ_2, μ_3, des moments résultants pour les conformères considérés et en utilisant aussi les fractions molaires correspondantes, x_1, x_2, x_3, tirées du comportement biologique du produit étudié, nous avons calculé le moment dipolaire théorique du mélange hypothétique d'après la formule

$$\mu_{\text{theor}}^2 = \mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2 + \mu_3^2 x_3.$$

D'autre part, nous avons déterminé expérimentalement le moment dipolaire, μ_{exp}, de chaque produit en utilisant la méthode et l'appareillage décrits précédemment ([21]).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau III où l'on trouve, pour chaque molécule, le moment dipolaire, en debyes, expérimentalement établi, les moments dipolaires, μ_1, μ_2, μ_3, calculés pour les différentes conformations, H extra-étalée, H extra-repliée, H intra-étalée, lorsque la valeur de l'angle α varie et enfin les moments théoriques du mélange hypothétique.

TABLEAU III

Composé α......	μ_{exp}	μ_1 140°	μ_1 130°	μ_2 120° (N-S)	μ_3 140°	μ_3 130°	μ_{theor} 140°	μ_{theor} 130°
Alimémazine	2,32	1,52	1,40	3,65	2,23	2,24	2,43	2,39
Aminopromazine	2,34	1,71	1,70	4,41	2,36	2,41	2,26	2,31
Chlorproéthazine	2,18	1,94	1,88	2,92	2,04	2,15	2,19	2,18
Chlorpromazine	2,25	2,14	2,10	2,92	2,30	2,31	2,25	2,22
Cyamépromazine	3,84	4,14	4,07	3,10	3,96	3,77	3,84	3,78
Oxomémazine	6,10	4,63	–	6,35 (*)	5,49	–	6,09	–
Prométhazine	2,05	0,94	1,13	2,46	2,00	1,96	1,99	2,01

(*) Pour tenir compte de l'encombrement stérique du groupement SO_2, l'angle limite considéré vaut exceptionnellement ici 140°.

Il est intéressant de noter que le calcul vectoriel conduit au moment théorique 2,14 D pour la position H intra de la phénothiazine base pliée selon un angle que l'expérience estime voisin de 160° [(22) à (24)]. Ce résultat est en remarquable accord tant avec les déterminations expérimentales du moment dipolaire qu'avec l'étude quantochimique (25) de cette molécule. Inversement il n'apparaît aucune concordance entre les mesures expérimentales concernant les phénothiazines substituées et l'une quelconque des conformations étudiées lorsque celle-ci est considérée indépendamment des autres. Nous avons pensé qu'une telle différence pouvait, entre autre, provenir, mais dans le seul cas du conformère replié, d'une interaction électronique entre le soufre intra-cyclique et l'azote extra-cyclique. Tenant alors compte d'une semblable interaction, précédemment évaluée à 2,7 D (26), nous avons recalculé les moments théoriques des conformères repliés. Les valeurs obtenues sont celles rapportées sous la rubrique 120° (N-S).

En conclusion, on remarquera la surprenante concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques. On en déduit la compatibilité entre les mesures diélectriques et l'existence en solution de conformères supportant chacun l'une des multiples activités pharmacologiques. On propose, en particulier, d'assigner au conformère H extra-étalé l'activité neuroleptique, au conformère H extra-replié l'activité antihistaminique et au conformère H intra-étalé l'activité anticholinergique. On ajoutera, pour terminer, qu'une telle conception est en parfait accord avec les classiques relations de structure-activité qu'elle inclut, cependant, dans un modèle beaucoup plus général que ceux proposés à ce jour. En outre elle permet de comprendre, étant donné les vitesses de diffusion à travers les membranes qui doivent nécessairement varier d'un conformère à l'autre, les différences maintes fois notées dans l'action qualitative d'une même drogue selon la voie d'introduction choisie.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) K. YAGI, T. OZAWA et T. NAGATSU, *Biochem. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 310.
(2) S. GABAY et R. HARRIS, *Agressologie*, 9, 1968, p. 79.
(3) S. GABAY et R. HARRIS, *Top. med. Chem.*, 3, 1970, p. 57.
(4) D. C. BORG et G. C. COTZIAS, *Feder. Proc.*, 17, 1958, p. 430.
(5) J. BARBE, J. P. GALY et J. HURWIC, *Ann. pharm. fr.*, 30, 1972, p. 665.
(6) M. RAILEANU, M. OLTEANU, I. MADULIAN, C. VOLARISCHI, A. TURCU et H. CALDARARU, *Rev. roumaine Chim.*, 16, 1971, p. 1269.

(7) J. Barbe et J. Hurwic, *Ann. pharm. fr.*, 31, 1973, p. 227.
(8) G. Karreman, I. Isenberg et A. Szent-Györgyi, *Science*, 130, 1959, p. 1911.
(9) H. Piette et I. S. Forrest, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 419.
(10) S. H. Snyder et C. R. Merril, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 54, 1965, p. 258.
(11) F. Gutman et H. Keyser, *Agressologie*, 9, 1968, p. 27.
(12) L. D. Tuck, T. N. Tozer et J. C. Craig, *Ibid.*, p. 51.
(13) M. J. Mercier et P. A. Dumont, *Chim. Therap.*, 6, 1971, p. 274.
(14) A. Fulton et L. E. Lyons, *Austral. J. Chem.*, 21, 1968, p. 873.
(15) J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas et C. L. Zircle, *J. Med. Chem.*, 13, 1970, p. 922.
(16) L. Levy, T. Tozer, L. Tuck et D. Loveland, *Ibid.*, 15, 1972, p. 898.
(17) A. Burger, *Proc. 1st Intern. pharmacol. Meeting*, Stockholm, 1961, Pergamon Press, Oxford, 1963, vol. 7, p. 35.
(18) M. Azzaro, *J. Inform. Applic. Informatique Rech. pharm.*, Paris, 1970, Droit et Pharm. éd.
(19) G. Mavel, in (18).
(20) H. Fenner, *Pharmakopsychiatr. Neuropsychopharmakol.*, 3, 1970, p. 332.
(21) J. Barbe, J. P. Galy et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2102.
(22) N. M. Cullinane et W. T. Rees, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 507.
(23) R. G. Wood, C. H. Mac Cale et G. Williams, *Phil. Mag.*, 31, 1941, p. 71.
(24) N. Y. Wakayama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 1971, p. 2847.
(25) J. P. Malrieu et B. Pullman, *Theoret. Chim. Acta*, 2, 1964, p. 293.
(26) J. A. Moede et C. Curran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 852.

J. B. et A. B. : *Laboratoire de Chimie minérale*
U. E. R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille-Cedex* 04;

J. H. : *Laboratoire de Chimie des Diélectriques,*
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 03.

CATALYSE ORGANIQUE. — *Comparaison des réactions d'hydrogénolyse du cyclopentane, d'échange du benzène avec le deutérium et d'hydrogénation du benzène sur un catalyseur platine-alumine.* Note (*) de M. **Raymond Maurel**, Mme **Ginette Leclercq** et M. **Jacques Barbier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Sur un catalyseur platine-alumine ayant subi un traitement thermique plus ou moins poussé sous hydrogène, la vitesse de l'hydrogénation du benzène est proportionnelle à l'aire métallique. Par contre l'activité pour l'échange benzène-deutérium n'est pas proportionnelle à l'aire. Cette réaction est donc « exigeante » (demanding reaction). Mais contrairement à ce qui a été observé pour l'hydrogénolyse du cyclopentane, l'activité pour l'échange diminue moins vite que l'aire métallique.

On connaît de nombreux exemples de réactions catalysées par les métaux de transition pour lesquelles l'activité est proportionnelle à l'aire métallique : hydrogénolyse du cyclopropane ([1]), hydrogénation du benzène [([2]), ([3]), ([4])], déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane ([5]), etc.

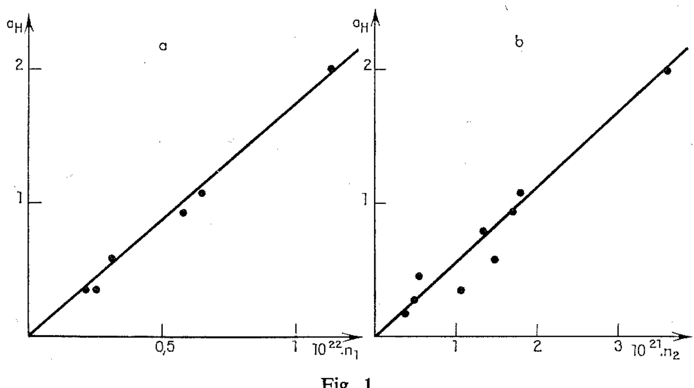


Fig. 1

a_H : activité en hydrogénation du benzène;
n_1 : nombre d'atomes d'hydrogène adsorbé par gramme de platine;
n_2 : nombre d'atomes de platine accessibles par gramme de platine mesuré par dosage O_2+H_2.

Par contre, Boudart ([6]) a souligné que l'activité par unité de surface pour les réactions du néopentane sur platine n'est pas une constante. Il a introduit à cette occasion la notion de réaction « exigeante » par opposition aux réactions citées plus haut qu'il définit comme « faciles ».

Pour caractériser les catalyseurs métalliques il paraît intéressant de trouver un certain nombre de réactions « exigeantes » différentes et de les comparer entre elles, pour savoir si elles se font sur les mêmes sites.

Comme Van Hardeveld et Hartog ([7]) ont montré que, sur nickel, l'échange entre le benzène et le deutérium se produit seulement sur certains sites, nous avons entrepris l'étude de cet échange sur des catalyseurs au platine afin de voir si cette réaction est également exigeante sur ce métal et nous l'avons ensuite comparée à l'hydrogénolyse du cyclopentane que nous avions étudiée auparavant ([8]).

Les expériences d'hydrogénation et d'échange du benzène sont réalisées à 85°C, dans un réacteur à flux et à agitation parfaite, sous pression atmosphérique, la pression partielle de deutérium étant de 0,75 atm. L'hydrogénation est suivie par analyse chromatographique et le taux d'échange par spectrométrie de masse sur les effluents chromatographiques. La réaction d'échange présente le grand avantage de se produire en même temps que la réaction d'hydrogénation; les deux vitesses sont alors mesurées simultanément ce qui élimine les incertitudes qui pourraient être dues à la non-reproductibilité du catalyseur. Nous avons vérifié que nos mesures ne sont pas perturbées par la diffusion; en effet les vitesses de réaction sont indépendantes de la vitesse de recyclage et du temps de contact; de plus l'échange benzène deutérium est un échange simple.

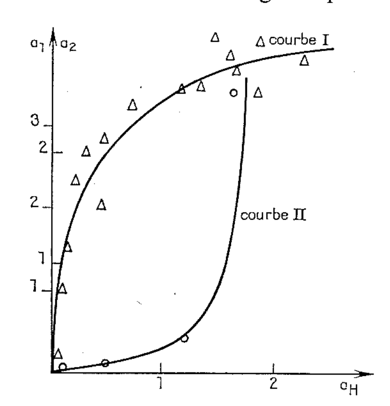


Fig. 2. — Comparaison des vitesses d'échange benzène-deutérium [a_1 en atomes-g de D_2 échangés, $h^{-1}.g^{-1}$: courbe I (△)] et d'hydrogénolyse du cyclopentane [a_2 en moles.$h^{-1}.g^{-1}$: courbe II (○)] à la vitesse d'hydrogénation du benzène (a_H en moles.$h^{-1}.g^{-1}$).

La réaction d'hydrogénolyse du cyclopentane est effectuée comme précédemment [8] dans un réacteur à flux à 300°C, à la pression atmosphérique, avec $pH_2 = 0,9$ atm.

Le catalyseur à 0,1 % en poids en platine est obtenu par imprégnation d'une alumine « Rhône Progil » type CBL_1 d'aire BET 180 m^2/g par une solution d'acide chloroplatinique. Les alumines platinées sont alors réduites sous hydrogène à température comprise entre 300 et 450°C. On obtient ainsi des catalyseurs d'activité variable selon la température de réduction.

Le nombre d'atomes de platine accessibles a été déterminé de deux façons : soit par gravimétrie au moyen du dosage oxygène-hydrogène [[5], [9], [10]], soit en mesurant la quantité d'hydrogène adsorbé à la température de l'azote liquide et échangeable avec le deutérium à 0°C selon la méthode de Hall et Lutinski [[11], [12]] modifiée par Kemball [13].

Nous avons comparé la vitesse d'hydrogénation du benzène à la quantité d'hydrogène adsorbé déterminée par la méthode d'échange (*fig.* 1 *a*) et au nombre d'atomes de platine accessibles déterminé par gravimétrie (*fig.* 1 *b*). Ces deux méthodes donnent des résultats concordants : l'activité des catalyseurs pour l'hydrogénation du benzène est donc bien proportionnelle à l'aire du platine comme l'ont déjà signalé de nombreux auteurs [[2], [3], [4]].

D'autre part nous avons constaté que lorsque la température de réduction augmente, l'activité du catalyseur pour l'hydrogénation et l'échange du benzène diminue. Cependant l'échange est moins sensible au traitement thermique que l'hydrogénation. Ceci est illustré

par la courbe I de la figure 2 qui représente les variations de l'activité a_1 en échange en fonction de l'activité a_H en hydrogénation. La vitesse de l'échange benzène deutérium n'est donc pas proportionnelle à l'aire métallique et la réaction d'échange benzène deutérium répond bien à la définition d'une réaction « exigeante ».

Ayant mis en évidence, dans une publication précédente ([8]) un autre exemple de réaction exigeante : l'hydrogénolyse du cyclopentane, nous avons voulu comparer ces deux réactions et avons alors porté, dans le diagramme de la figure 2 (courbe II) l'activité en hydrogénolyse du cyclopentane a_2 en fonction de l'activité en hydrogénation du benzène a_H.

On voit que les courbes I et II présentent des courbures en sens inverse l'une de l'autre. Les deux réactions étudiées sont donc toutes deux des réactions « exigeantes », mais elles ont des exigences totalement différentes.

On doit ainsi admettre que, contrairement à l'hydrogénation du benzène qui se fait uniformément sur tous les sites superficiels du platine, les réactions d'échange benzène deutérium et d'hydrogénolyse du cyclopentane réclament des sites particuliers et différents les uns des autres.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

([1]) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, V. A. Dougharty et C. G. Harkins, *J. Catal.*, 6, 1966, p. 92,
([2]) P. C. Aben, J. C. Platteeuw et B. Stouthamer, *Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis*, Moscow, 1968, Preprint 31.
([3]) O. V. Nikolajenk, V. Bosacek et L. Danes, *J. Catal.*, 2, 1963, p. 127.
([4]) R. Mutin, J. M. Basset et M. Prettre, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1704.
([5]) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1035.
([6]) M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak et J. E. Benson, *J. Catal.*, 11, 1968, p. 35.
([7]) R. Van Hardeveld et F. Hartog, *Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis*, Moscow, 1968, Preprint nº 70.
([8]) R. Maurel, G. Leclercq et L. Leclercq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 491.
([9]) H. L. Gruber, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 48.
([10]) J. E. Benson et M. Boudart, *J. Catal.*, 4, 1965, p. 705.
([11]) W. Keith Hall, W. E. Walluce et F. J. Cheselske, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 128.
([12]) W. Keith Hall et F. E. Lutinski, *J. Catal.*, 2, 1963, p. 518.
([13]) Joe W. Hightower et C. Kemball, *J. Catal.*, 4, 1965, p. 363.

Groupe de Recherches
sur la Catalyse en Chimie organique,
E. R. A. nº 371,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Électroréduction des chlorures de sulfonyle en présence d'électrophiles. Synthèse directe de sulfones et de sulfures.* Note (*) de MM. **Jean-Gabriel Gourcy**, **Georges Jeminet** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électroréduction de chlorures de sulfonyle $ArSO_2Cl$ en solvants aprotiques et en présence d'halogénures d'alcoyle RX permet la synthèse directe de sulfones $ArSO_2R$ ou de sulfures ArSR.

La formation électrochimique de nucléophiles, et leur possible réaction *in situ* avec des électrophiles quand l'életrolyse est réalisée en solvant de faible acidité, conduit dans certains cas à des synthèses organiques intéressantes ([1]). Nous voulons par la présente Note rapporter quelques résultats concernant des travaux récents sur l'électroréduction de certains chlorures d'aryl-sulfonyle dans le diméthylformamide (DMF) ou l'acétonitrile (AN) en présence d'halogénures d'alcoyle.

En solvant aqueux peu acide, la coupure biélectronique des chlorures de sulfonyle a été démontrée ([2]) :

$$ArSO_2Cl \xrightarrow{2e^-} ArSO_2^- + Cl^- \xrightarrow{H^+} ArSO_2H \qquad (I)$$

Dans certains cas, cependant la réaction électrochimique à la cathode, peut conduire à une réduction totale avec formation de thiol ([3]) :

$$ArSO_2Cl + 6e^- + 5H^+ \rightarrow ArSH + Cl^- + 2H_2O. \qquad (II)$$

En solvant aprotique, il est possible d'obtenir, à l'électrode de travail, les anions $ArSO_2^-$ ou ArS^-. Quand un électrophile RX est présent, la sulfone ou le sulfure sont formés :

$$ArSO_2Cl \xrightarrow[-Cl^-]{2e^-} ArSO_2^- \xrightarrow{RX} ArSO_2R \qquad (III)$$

$$ArSO_2Cl \xrightarrow[-Cl^-]{6e^-} ArS^- \xrightarrow{RX} ArSR \qquad (IV)$$

ÉLECTRORÉDUCTION DANS L'ACÉTONITRILE. — Compte tenu de l'acidité relative de l'acétonitrile, la coupure selon (III) semble favorisée. Le rendement en sulfone dépendra de la nature et de la concentration de l'électrophile et également de l'influence du substituant présent sur le noyau aromatique du substrat. Par exemple quand le solvant organique est saturé par le chlorure de méthyle :

$X'-C_6H_4-SO_2Cl$	Électrolyte 0,3 M	Potentiel d'électrolyse Ag/AgI/I⁻ 0,1 M (V)	Nombre de faradays	Produits isolés: Sulfone $ArSO_2R$ (%)	Produits isolés: Sulfure ArSR (%)
$X' = CH_3$	Et_4NClO_4	0	1,45	60	40
$X' = OCH_3$	Bu_3MeNI	—0,3	1,50	40	60
$X' = Br$	Bu_3MeNI	—0,2	1,70	30	70

ÉLECTRORÉDUCTION DANS LE DIMÉTHYLFORMAMIDE. — Les électrolyses dans le DMF (et dans le diméthylsulfoxyde), compte tenu d'une plus grande basicité du solvant conduisent probablement à la réaction électrochimique globale :

$$3\,ArSO_2Cl + 6\,e^- \rightarrow ArS^- + 2\,ArSO_3^- + 3\,Cl^-.$$

La réaction semble se dérouler uniquement selon le processus ci-dessus et l'addition d'électrophile ne permet pas d'observer la formation de sulfone.

La bonne nucléophilicité de l'ion ArS^-, entraîne que seul le sulfure sera isolé après extraction. Le rendement est de l'ordre de 30 %, mais la réaction peut être considérée comme propre :

X'—C₆H₄—SO₂Cl	RX: MeCl	RX: EtBr	RX: *i* PrCl
X' = H	ArSMe 25 %	ArSEt 28 %	ArSiPr 25 %
X' = CH_3	» 23 %	» 33 %	» 23 %

Cependant la nucléophilicité de ArS^- peut dépendre du substituant X'. Ainsi quand X' = Br, il n'y a pas de réaction de substitution nucléophile.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les électrolyses sont réalisées à potentiel fixé (potentiostat « JUUL », G 30) jusqu'à arrêt total du courant. La cellule d'électrolyse à compartiments séparés a été décrite précédemment ([1]).

Les électrolyses sont effectuées sur 1 g de substrat (département cathodique) pour un volume total de solvant (catholyte + anolyte) de 100 ml. L'électrolyte $R_4N^+X^-$ ou $Li^+ClO_4^-$ est présent dans la solution de support en concentration de 0,1 à 0,3 M.

L'électrophile peut être utilisé, soit à la saturation dans le solvant (CH_3Cl), soit en net excès (rapport pondéral de 8 à 1 avec le substrat).

CONCLUSION. — La synthèse directe par voie électrochimique de sulfures ou de sulfones, à partir des halogénures de sulfonyles est donc possible.

Des méthodes directes comparables à partir d'autres substrats ont été également proposées très récemment pour les sulfures ([4]), et les sulfones symétriques ([5]). La méthode décrite ici concernant la formation *in situ* des sulfones peut être généralisée par l'emploi d'autres électrophiles RX, en remarquant toutefois que le choix de celui-ci devra être fait de telle sorte qu'il privilégie une S-alcoylation ([6]).

(*) Séance du 1er octobre 1973.

([1]) H. LUND et J. SIMONET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1843.
([2]) S. G. MAIRANOWSKII et M. B. NIEMAN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 79, 1951, p. 85.
([3]) TAGAKI, SUZUKI et IMAEDA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 69, 1949, p. 358.
([4]) P. E. IVERSEN, Travaux non publiés.
([5]) O. KVRITTEL et B. KASTENING, *XXIV I. U. P. A. C. Congress*, Hamburg, 2-8 septembre 1973.
([6]) J. S. MEEK et J. S. FOWLER, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3422.

G. J. :
Laboratoire de Chimie organique biologique;
J.-G. G. et J. S. :
Laboratoire d'Électrochimie et Synthèse organiques, U. E. R. des Sciences exactes et naturelles de l'Université de Clermont-Ferrand,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique de la deuxième étape de la transformation bainitique isotherme à* 420°C *d'alliages fer-carbone-silicium hypereutectoïdes à* 3,9 % *de silicium. Mise en évidence d'un nouveau carbure.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Schissler** et **Gérard Metauer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les alliages fer-carbone-silicium contenant 3,9 % de silicium l'austénite post-bainitique se décompose au cours du maintien isotherme à 420°C en un agrégat de carbures fins dispersés dans une matrice ferritique. L'ensemble de la réaction s'accompagne d'une contraction et le carbure qui précipite est différent des carbures actuellement connus.

Nous avons déjà mis en évidence deux étapes distinctes de la transformation bainitique isotherme, à 420°C, d'alliages fer-carbone-silicium hypereutectoïdes contenant 3,9 % de silicium [1]. La première étape peut s'écrire sous la forme $\gamma \rightarrow (\gamma) + (\alpha)$ où γ représente l'austénite initiale, (α) et (γ) la ferrite et l'austénite post-bainitiques. Cette dernière est enrichie en carbone jusqu'à un taux proche de 2 % [[2] à [5]]. La ferrite (α) possède alors une structure de Widmanstätten. Il n'y a pas de carbures.

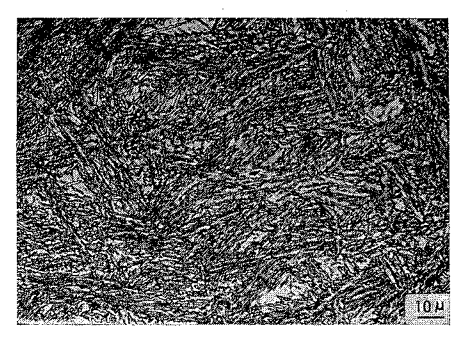


Fig. 1. — Aspect de l'agrégat ferrite-carbures (ferrite blanche) après 44 h de maintien à 420°C.

Afin d'aborder l'étude de la deuxième étape de la transformation bainitique, nous avons utilisé des alliages contenant 3,9 % de silicium. L'étude a été faite essentiellement sur un alliage à 1,02 % de carbone et 3,9 % de silicium. L'élaboration des alliages est faite sous vide dans un four à induction. Les échantillons sont austénitisés et homogénéisés sous vide à 1 130°C puis trempés dans un bain de plomb maintenu à 420°C. La transformation est interrompue par une trempe brutale dans de l'eau salée à — 5°C.

Le produit obtenu à la fin de la deuxième étape après un maintien de 44 h à 420°C est un mélange de carbures fins et de ferrite (*fig.* 1). La dureté est de 480 HV_{30} alors qu'à la fin de la première étape, c'est-à-dire après 30 mn de maintien isotherme à 420°C, elle n'était que de 300 HV_{30}.

Nous avons représenté sur la figure 2 *a* l'enregistrement thermodilatométrique en température croissante après arrêt de la transformation en fin de la première étape. On note la présence de quatre points d'inflexions D. E, F, G situés respectivement à 480, 520, 570 et 690°C.

L'ensemble (α) + (γ) riche se dilate jusqu'à 480°C. La transformation de l'austénite (γ) riche en ferrite et carbures s'accompagne d'une contraction illustrée par la portion DE de

l'enregistrement dilatométrique. Cela est comparable aux résultats de J. Pomey [6] relatifs à des alliages contenant 2 % de silicium dont l'état, en fin de première étape, était un ensemble ferrito-austénitique avec du carbure ε dispersé dans la phase ferritique.

Les figures 2 *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, représentent quelques dilatométries effectuées sur des échantillons ayant subi un maintien d'une durée variable mais de plus de 30 mn à 420°C. L'absence de la contraction caractéristique du revenu de la martensite montre que la température M_s de l'austénite (γ) riche n'est pas remontée au-delà de — 5°C. La mesure du paramètre cristallin de cette phase permet de vérifier qu'elle garde un taux de carbone proche de 2 % au cours de son évolution.

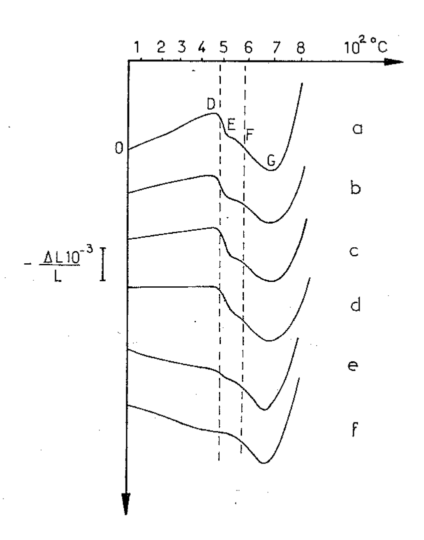


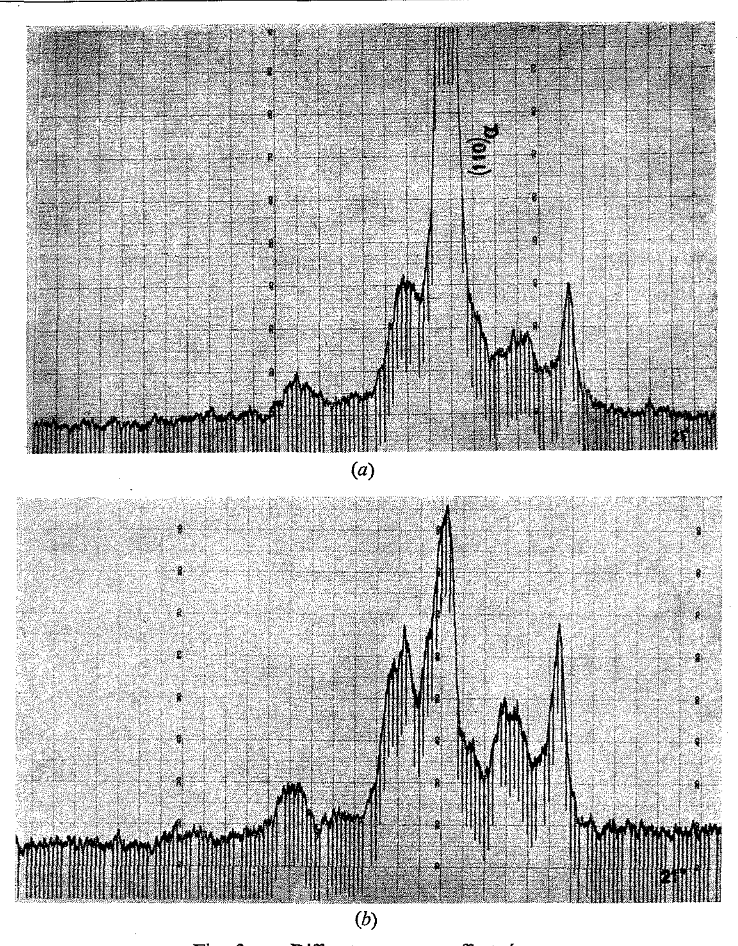
Fig. 2. — Enregistrements dilatométriques pour différentes durées de maintien à 420°C (v = 300°C/h).

Durant la deuxième étape, la décomposition de l'austénite se traduit par la diminution de la pente de la droite OD. Parallèlement, la contraction DE diminue puis disparaît. A cet instant (courbe *f*) il n'y a plus d'austénite. Sur toutes les courbes, la contraction FG est constante. Cette contraction est directement liée à la présence de carbures qui sont différents des carbures de fer habituellement rencontrés.

Ces carbures, d'origine bainitique, ne sont pas identifiables avec les silicocarbures actuellement connus. Leur décomposition (anomalie FG) donne naissance à de la cémentite.

La figure 3 représente les diffractogrammes (K_α du cobalt) effectués sur des échantillons massifs ou sur extraits après attaque au nital à 40 %.

La matrice est ferritique comme le montre la présence des réflexions $(110)_\alpha$, $(200)_\alpha$, $(211)_\alpha$ sur le diffractogramme complet. Les seuls réflexions dues aux carbures qui soient observables se trouvent sur la figure 3 *b*. On voit qu'elles sont très larges dès les petits angles ce qui montre la finesse de cristallisation des carbures. D'autre part, elles n'ont rien de commun avec les réflexions caractéristiques de la cémentite, du carbure ε et du carbure χ (ou de Hägg). Nous confirmons bien les résultats obtenus par voie dilatométrique. Nous ne pouvons cependant pas dire à ce stade s'il y a un ou plusieurs types de carbures. Nous montrerons, dans une prochaine note, qu'il y a en fait deux types de carbures dont un nouveau.



(*a*)

(*b*)

Fig. 3. — Diffractogrammes effectués :
(*a*) sur échantillon massif : α = ferrite; (*b*) sur les carbures extraits de l'échantillon massif.
L'échantillon a subi un maintien de 44 h à 420°C.

Tous ces résultats ont également été retrouvés dans les alliages contenant le même taux de silicium mais dont le taux de carbone était compris entre 0,8 et 1,17 %.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

(1) J. M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus* 270, série C, 1970, p. 1162.
(2) J. M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1785.
(3) J. M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 186.
(4) G. Metauer et J. M. Schissler, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1123.
(5) J. M. Schissler, *Thèse d'État*, Nancy I, janvier 1972.
(6) J. Pomey, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 63, n° 6, 1966, p. 509.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*.

MÉTALLURGIE. — *Densification élémentaire et macroscopique de* $Ba_{1\pm x}Fe_{12\mp x}O_{19}$ *polycristallin.* Note (*) de MM. **Claude Lacour** et **Max Paulus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Le but de ce travail est de montrer que les lois de frittage ne sont pas directement applicables aux agrégats réels quand ils sont chimiquement hétérogènes. L'agrégat réel étant généralement constitué d'un puzzle de domaines élémentaires homogènes (microdomaines), la densification macroscopique, à un instant donné, est la somme des densifications des domaines élémentaires homogènes. Elle dépend donc de leur distribution de composition; c'est-à-dire du degré d'hétérogénéité de l'agrégat.

Après une discussion sur la vitesse de densification de l'hexaferrite de baryum homogène, en fonction de sa composition, nous comparons les résultats expérimentaux et théoriques en fonction du degré d'hétérogénéité.

Enfin, nous analysons l'influence de l'homogénéisation, au cours du traitement thermique sur les vitesses de densification de l'agrégat.

1. HÉTÉROGÉNÉITÉ DE L'AGRÉGAT POLYCRISTALLIN RÉEL. — Des microanalyses faites à la sonde électronique, avec un impact très fin, sur un échantillon stœchiométrique : $BaFe_{12}O_{19}$ recuit 30 mn dans O_2 à 1 270°C, montrent :

— une hétérogénéité de composition importante de l'agrégat $11,4 < Fe < 12,6$ (*fig.* 1 *a*);

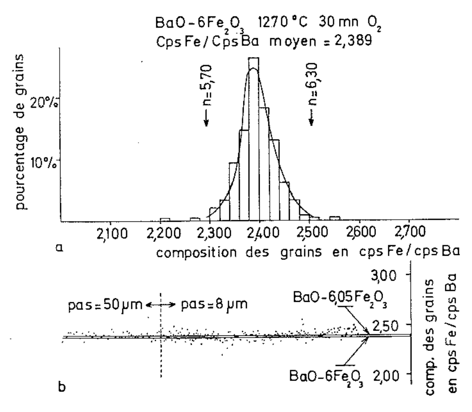


Fig. 1

(*a*) Spectre de distribution des compositions des cristaux obtenu par analyse à la microsonde de Castaing dans un agrégat de composition moyenne (ou macroscopique) : BaO 6 Fe_2O_3 après un traitement thermique de 30 mn dans O_2 à 1 270°C.

(*b*) Répartition topologique des compositions des cristaux. Pour une partie, les analyses sont faites suivant un pas de 50 µm et pour une autre suivant un pas de 8 µm.

— des domaines homogènes très petits dont la dimension est voisine de celle du cristal ou d'un petit groupe de cristaux.

La figure 1 *b* met en effet en évidence l'importante variation de composition entre deux analyses effectuées à 8 µm de distance.

C'est l'influence de cette hétérogénéité sur la densification que nous allons analyser. Le composé $B_{1\pm x}Fe_{12\mp x}O_{19}$ présentant un domaine de solution solide (*fig.* 2) nous considérerons d'abord la variation de la vitesse de densification dans ce domaine en fonction du rapport Ba/Fe.

2. DENSIFICATION DES DOMAINES ÉLÉMENTAIRES HOMOGÈNES (MICRODOMAINES). — La vitesse de densification, dans le domaine monophasé, dépend de la vitesse de diffusion de l'ion le plus lent qui contrôle le transport de matière. Le petit rayon ionique de Fe^{3+} ($r_{Fe^{3+}} = 0,64$ Å) par rapport à ceux de O^{-2} et Ba^{2+} ($r_{O^{-2}} = 1,37$ Å; $r_{Ba^{2+}} = 1,43$ Å) et sa position interstitielle permettent de penser que le transport de matière est contrôlé par la diffusion de Ba^{2+} ou O^{2-} qui sont situés aux nœuds du réseau, donc par le nombre et la mobilité de leurs lacunes.

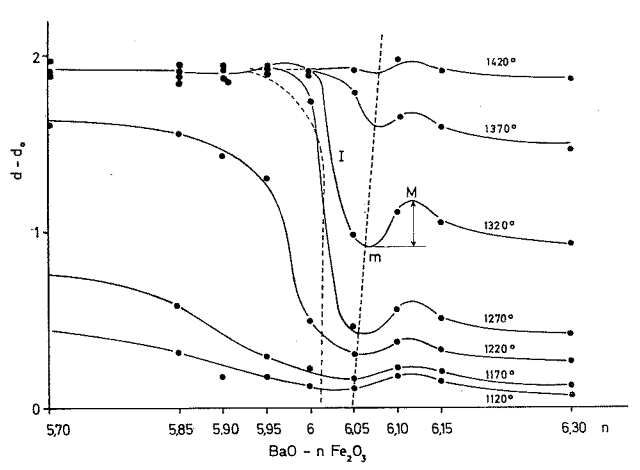


Fig. 2. — Densification de BaO-*n* Fe_2O_3 en fonction de *n* et pour différentes températures de frittage. Les courbes en traits pointillés représentent les limites du domaine monophasé de l'hexaferrite.

Des analyses effectuées dans le domaine monophasé, montrant une absence totale de fer ferreux et les nœuds du réseau étant occupés à 95 % par des ions oxygène, le nombre de lacunes peut donc être évalué en équilibrant les charges dans la formule ionique :

$$Ba^{2+}Fe_{12}^{3+}O_{19}^{2-} \equiv Me_{13}^{2,92+}O_{19}^{2-} \qquad \text{avec} \quad Me = Fe^{3+}, Ba^{2+}.$$

Cette représentation montre que la substitution de Ba^{2+} à Fe^{3+} va abaisser la valence moyenne des cations ($Me^{2,92+}$) et *vice versa*, cet abaissement étant compensé par un accroissement du nombre de lacunes anioniques. En conséquence, l'augmentation du rapport Ba/Fe, dans le domaine monophasé, accroît la vitesse de diffusion des ions qui transitent par ces lacunes (Ba^{2+}, O^{2-}). La vitesse de transport de la matière sera donc, toutes autres choses égales par ailleurs, proportionnelle à la concentration en baryum dans le domaine monophasé. Dans les domaines biphasés, elle sera indépendante de la composition et égale à la vitesse de la limite de phase correspondant. La vitesse de densification qui est directement liée à la vitesse de transport de matière est représentée sur le plan d'homogénéité maximale de la figure 3.

3. DENSIFICATION DE L'AGRÉGAT RÉEL HÉTÉROGÈNE. — La densification de l'agrégat réel hétérogène est la somme des densifications des microdomaines. Elle dépend de la composition macroscopique de l'agrégat et à un instant donné, de la distribution des compositions des microdomaines; c'est-à-dire : du degré d'hétérogénéité de l'agrégat (largeur du spectre de la figure 1 *a*).

La figure 3 représente schématiquement les variations théoriques de la vitesse de densification en fonction du degré d'homogénéité et de la composition macroscopique. Les vitesses de densification sont obtenues en considérant les quantités des trois espèces de microdomaines (hexaferrite; hexaferrite + Fe_2O_3; hexaferrite + $BaFe_2O_4$) affectées

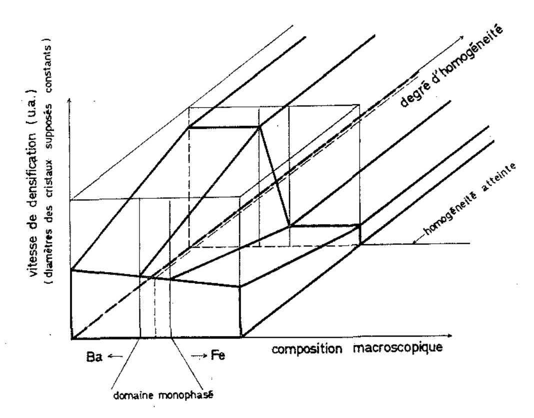


Fig. 3. — Représentation schématique de la vitesse de densification en fonction du degré d'homogénéité et de la composition macroscopique de l'agrégat.

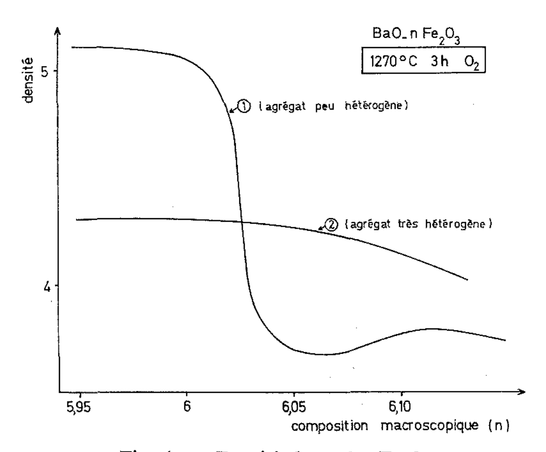


Fig. 4. — Densité de BaO-n Fe_2O_3
en fonction de n et pour deux agrégats présentant des degrés d'hétérogénéité différents.
(1) Broyage automatique dans un broyeur à rouleaux.
(2) Broyage manuel dans un mortier d'agathe.

des vitesses de densification qui leurs sont propres. Cette figure montre que la discontinuité de la vitesse de densification, en fonction de la composition, est d'autant moins marquée que l'hétérogénéité est plus accentuée, ce que confirment expérimentalement les courbes de la figure 4.

Les courbes de la figure 2 montrent en outre l'effet de la température sur l'homogénéisation et donc sur la densification. On remarque en effet qu'aux basses températures (1 120 °C; 1 170°C) les taux de densification, aux bornes du domaine monophasé, sont

pratiquement identiques, l'hétérogénéité de l'agrégat étant peu modifiée au cours du traitement thermique. Par contre, aux températures plus élevées, une plus grande vitesse de diffusion améliore l'homogénéité de l'agrégat de sorte que les taux de densification entre ces mêmes bornes sont très différents. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de la figure 3 sur lequel on peut substituer la température de frittage à l'axe : « degré d'homogénéité ».

L'examen de ces courbes fait cependant apparaître un minimum m de la densification suivi d'un maximum M dans le domaine biphasé : hexaferrite + Fe_2O_3 que ne révèle pas le schéma théorique de la figure 3. Cela tient au fait qu'entre le lieu des m qui correspond aux indéterminations expérimentales près, à la limite de solubilité de Fe_2O_3 dans l'hexaferrite de baryum et le lieu des M, il y a blocage de la croissance des cristaux par les secondes phases de Fe_2O_3 et par conséquent, augmentation relative de la vitesse de densification qui est proportionnelle à la surface des joints. Au-delà de M le taux de densification décroît vraisemblablement à cause de la coalescence des secondes phases Fe_2O_3.

Le blocage de la croissance des cristaux a une influence d'autant plus grande sur la densification que la vitesse de croissance est plus grande, c'est-à-dire que la température est plus élevée. Mais à l'opposé, la coalescence des secondes phases va croître aussi avec la température et de plus, au-delà de 1 315°C, la fusion de $BaFe_2O_4$ accélère la réaction : $BaFe_2O_4 + Fe_2O_3 \rightarrow$ hexaferrite; les deux processus réduisant la concentration en Fe_2O_3. Cette dualité conduira donc à un maximum de $(d\text{M} - dm)$ en fonction de la température qui correspond précisément à la température de fusion de $BaFe_2O_4$.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

Groupe d'Études et de Synthèse des Microstructures,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la relaxation ultrasonore de solutions d'échantillons de polystyrène de faibles masses moléculaires.* Note (*) de M. **Benoit Froelich**, Mme **Claudine Noël**, MM. **Jacques Lewiner** et **Lucien Monnerie**, présentée par Georges Champetier.

Des mesures d'absorption ultrasonore ont été effectuées sur des solutions de polystyrène dans le toluène. Les courbes expérimentales s'interprètent par deux processus de relaxation. L'évolution des absorptions et des fréquences caractéristiques avec la masse moléculaire (600, 2 100, 200 000) montre que la relaxation basse fréquence met en jeu plus de vingt unités monomères alors que celle à plus haute fréquence concerne seulement une dizaine d'unités.

Les études effectuées précédemment par divers auteurs [(1), (2), (3)] ont montré que le spectre ultrasonore des solutions de polystyrène ne dépend pas de la masse moléculaire dans le domaine étudié, à savoir de 4 800 à 1 800 000, et ont donc indiqué que le processus de relaxation observé met en jeu un nombre restreint d'unités monomères. Toutefois,

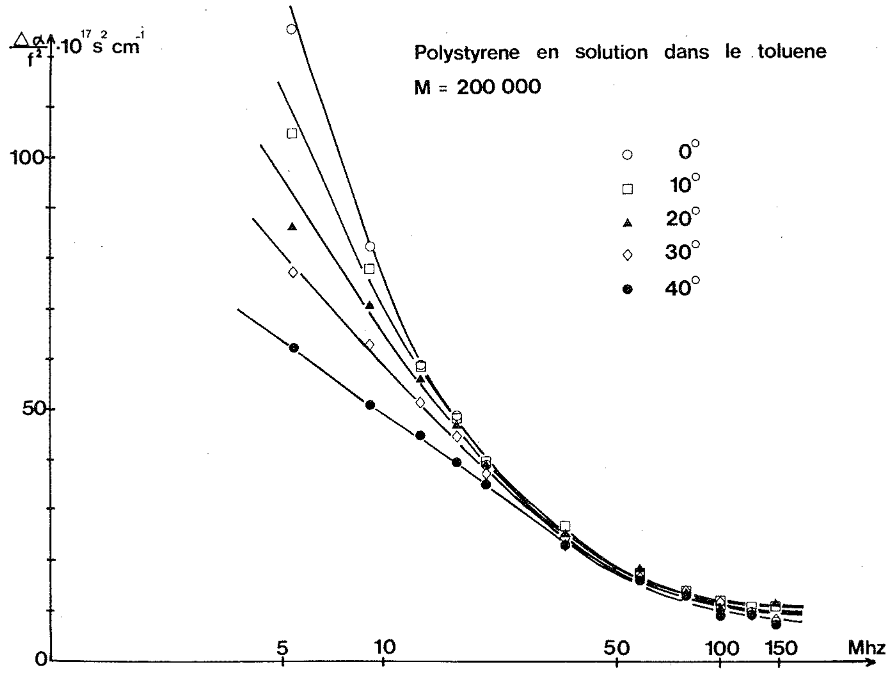


Fig. 1

la plus petite masse considérée par ces auteurs étant de 4 800, il nous a paru intéressant de comparer un polystyrène de masse $M_w = 200\,000\ (PS_1)$, à des échantillons de masse $M_w = 2\,100\ (PS_2)$ et $M_w = 600\ (PS_3)$. Les échantillons utilisés sont atactiques et de distribution moléculaire étroite.

Les mesures ont été effectuées sur des solutions à 5 g/100 ml dans le toluène au moyen d'un dispositif à impulsion à un quartz (5-20 MHz), ou à deux quartz (35-150 MHz) suivant la gamme de fréquence.

Les résultats relatifs aux trois échantillons sont représentés sur les figures 1 à 3. Nous avons porté en fonction du logarithme de la fréquence f le rapport $\Delta\alpha/f^2$ où $\Delta\alpha$ désigne la différence entre l'absorption de la solution et celle du solvant.

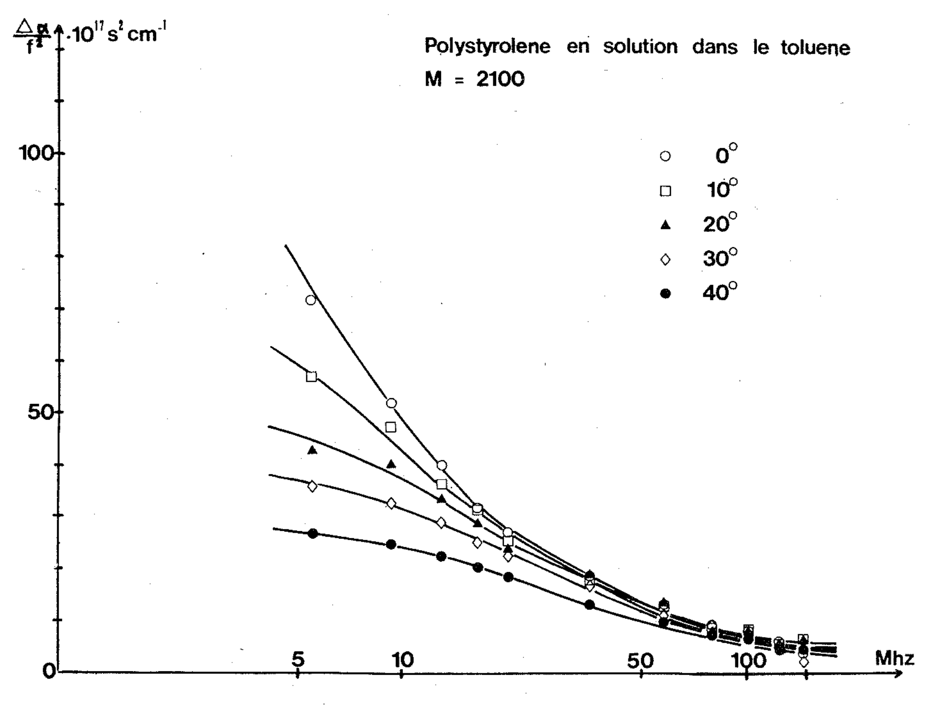


Fig. 2

Dans tous les cas, il a été impossible de faire coïncider les courbes expérimentales avec une courbe à un seul temps de relaxation. L'hypothèse d'un processus à deux temps de relaxation nous a permis d'interpréter les résultats en ajustant les différents paramètres de l'expression

$$\frac{\Delta\alpha}{f^2}=\frac{A_1}{1+(f/f_1)^2}+\frac{A_2}{1+(f/f_2)^2}+B.$$

Les valeurs des paramètres A_1, f_1, A_2, f_2 et B reportées dans le tableau ont été déterminées par une méthode des moindres carrés généralisée ([4]). En ce qui concerne l'échantillon PS_1, nous avons tenu compte pour ce calcul de mesures effectuées entre 0,3 et 1,2 MHz au laboratoire d'Acoustique moléculaire à Strasbourg ([5]). Dans le cas des échantillons PS_2 et PS_3 pour lesquels nous ne disposions pas de mesures à basse fréquence, l'information est insuffisante pour calculer les cinq paramètres simultanément et nous avons donc estimé la valeur du terme B à partir du comportement à haute fréquence.

Une autre grandeur importante à considérer pour l'interprétation des résultats est la fonction μ, définie comme le produit de l'absorption par la longueur d'onde. Dans le cas d'une relaxation unique, cette fonction passe par un maximum μ_{max} à la fréquence

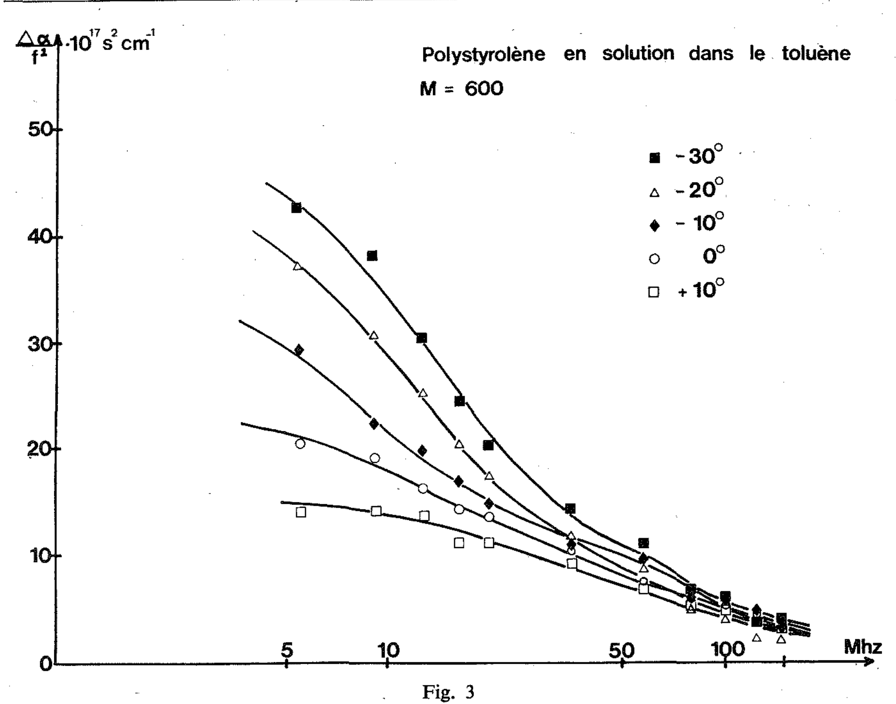


Fig. 3

caractéristique. Les valeurs de $\mu_{\max 1}$ et $\mu_{\max 2}$ reportées dans le tableau sont relatives aux deux relaxations et ont été calculées par les relations

$$\mu_{\max 1} = \frac{1}{2} A_1 f_1 v, \qquad \mu_{\max 2} = \frac{1}{2} A_2 f_2 c,$$

où v est la vitesse de propagation ultrasonore.

TABLEAU

	T (°C)	A_1 (*)	f_1 (MHz)	A_2 (*)	f_2 (MHz)	B (*)	$\mu_{\max 1}$ ($\times 10^4$)	$\mu_{\max 2}$ ($\times 10^4$)
PS₁	0	316	3,35	40	24	8,6	7,53	6,91
	10	198	3,4	48	22	10,1	4,64	7,29
	20	117	3,5	52	21	9,8	2,73	7,29
	30	90	3,2	51	22	8,6	1,86	7,25
	40	68	3,3	40	29	7,0	1,40	7,25
PS₂	0	90	6,0	22	40	4,0	3,84	6,26
	10	47	6,8	26	34	4,0	2,20	6,10
	20	30	12	15	52	4,0	2,40	5,21
	30	13	7,9	24	34	4,0	0,66	5,27
	40	6	5,8	20	32	4,0	0,21	4,00
PS₃	—30	36	13	10	75	2,0	3,64	5,84
	—20	32	10	11	48	2,0	2,42	4,00
	—10	24	7,7	11	74	2,0	1,36	5,98
	0	12	12	9	72	2,0	1,02	4,61
	+10	5,5	14	8	72	2,0	0,53	4,02

(*) ($\times 10^{17}$ cm^{-1}.s^2).

Quelle que soit la masse moléculaire de l'échantillon nous constatons :

1° que l'amplitude de la relaxation basse fréquence décroit fortement lorsque la température augmente, tandis que la fréquence caractéristique semble inchangée à la précision des mesures;

2° que l'amplitude et la fréquence caractéristique de la relaxation haute fréquence ne semblent pas affectées par la température.

Par ailleurs, quand la masse moléculaire des échantillons diminue, les fréquences caractéristiques des deux relaxations augmentent. Ainsi, pour l'échantillon de masse 600, les fréquences observées sont multipliées par un facteur 3 environ par rapport à celles déterminées pour l'échantillon de masses, 200 000.

L'évolution, à une température donnée, des grandeurs $\mu_{max\ 1}$ et $\mu_{max\ 2}$ avec la masse moléculaire apporte des informations supplémentaires sur les mécanismes de relaxation. Ainsi, la diminution rapide de $\mu_{max\ 1}$ quand la masse moléculaire décroît de 200 000 à 2 100 implique que le processus de relaxation basse fréquence mette en jeu plus de vingt unités monomères. La variation moins importante de $\mu_{max\ 2}$ laisse penser que la relaxation haute fréquence concerne une dizaine d'unités seulement. Des études plus complètes seront nécessaires pour déterminer quels sont les types de mouvement responsables des effets observés.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) M. Bader et R. Cerf, *Acustica*, 23, 1970, p. 31.
(2) P. Lemarechal, *Thèse* Strasbourg, 1971.
(3) W. Ludlow, E. Wyn-Jones et J. Rassing, *Chem. Phys. Lett.*, 13, 1972, p. 477.
(4) J. Vigne, *Thèse*, Paris,
(5) B. Froelich (à paraître).

Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire associé du C. N. R. S.,
Laboratoire d'Électricité générale E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

THERMOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation des gels de gélatine.* Note (*) de M. **Jacques Pouradier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système gélatine-eau forme une solution newtonienne ou un gel rigide suivant la température à laquelle il est maintenu. En solution, la gélatine est dispersée moléculairement et malgré les enchevêtrements qui ralentissent les mouvements, les molécules protéiques peuvent se déplacer dans le solvant et changer continuellement de forme. Il n'en est plus de même lorsqu'on refroidit le mélange car les macromolécules s'associent progressivement et perdent leur liberté de mouvement.

La prise en gel, qui est un phénomène très important pour les emplois de la gélatine, a fait l'objet de nombreuses études et il est intéressant de la rapprocher de la reconstitution des fibres de collagène à partir de collagène soluble.

Ayant suivi l'évolution de solutions aqueuses de collagène de tendon de queue de rat, P. J. Flory et E. S. Weaver (1) ont constaté que la cinétique de la réversion est une fonction du premier degré de la concentration en collagène soluble. Cette observation imprévue infirme les modèles qui envisagent la réversion comme une reconstitution directe de l'hélice à trois brins :

$$\text{3 chaînes en solution} \rightleftarrows \text{triple hélice}$$

et montre que le mécanisme est plus compliqué qu'il avait été supposé jusqu'alors. Pour expliquer l'influence de la concentration, P. J. Flory et E. S. Weaver ont admis que la réversion comporte deux étapes : enroulement de la macromolécule pour donner une hélice à un seul brin et association ultérieure de trois hélices simples. Les symboles C, I et H représentant respectivement la macromolécule pelotonnée (coil), l'état intermédiaire et la structure en triple hélice, le processus de la réversion peut être schématisé par la double équation

$$\text{C} \rightleftarrows \text{I} \rightleftarrows 1/3\,\text{H}. \tag{1}$$

La première étape est la plus lente. Sa constante de vitesse χ_1 régit la cinétique globale et on a

$$\text{vitesse de réversion} = \chi_1\,\text{C}. \tag{2}$$

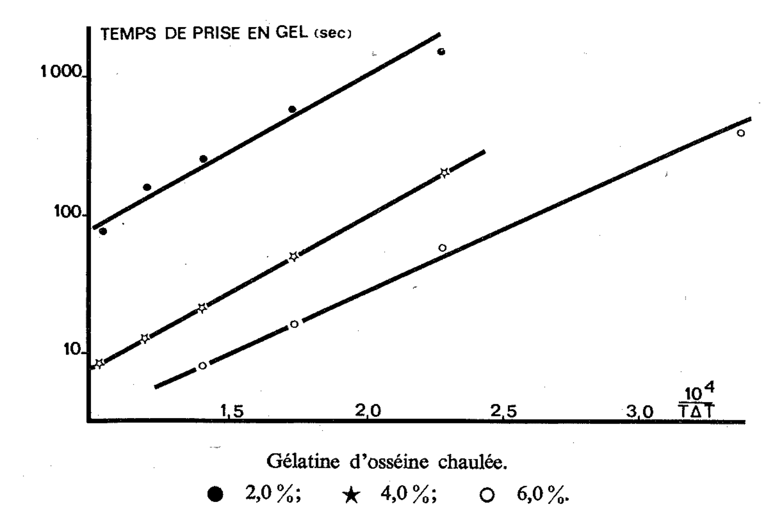
En supposant, comme l'ont fait Flory et Weaver, que la fusion est une transition de phase en équilibre à la température T_m, on montre aisément que la variation d'énergie libre accompagnant la première étape est reliée aux variations d'énergie libre et d'entropie mises en jeu dans le processus global, par l'équation

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma}{\Delta S}\left[\frac{(\Delta F'_1)_{T_m}}{\Delta T} - \Delta S_1\right], \tag{3}$$

où

σ est l'excès d'énergie libre à la jonction hélice/région désordonnée;

$(\Delta F'_1)_{T_m}$ est la variation d'énergie libre standard par motif peptide pour le processus C → I;
ΔS est la variation d'entropie globale par motif peptide;
ΔS_1 est la variation d'entropie de la première étape;
$\Delta T = T_m - T$ est le degré de surfusion.



Gélatine d'osséine chaulée.
● 2,0 %; ★ 4,0 %; ○ 6,0 %.

Le groupement de tous les termes énergétiques en deux paramètres permet de simplifier l'écriture de l'équation (3) :

$$\Delta F^* = \frac{A}{\Delta T} - B \tag{4}$$

et de représenter la constante de vitesse de réversion par la relation

$$\chi = \text{Const. exp.}\left(\frac{-A}{k\,T\,\Delta T} + \frac{B}{k\,T}\right) \# \text{Const. exp.}\left(\frac{-A}{k\,T\,\Delta T}\right). \tag{5}$$

Le domaine de températures envisagé étant relativement limité (273-300 K), les variations du terme $B/k\,T$ sont petites en regard de celles de $A/k\,T\,\Delta T$ et le terme indépendant de ΔT peut être incorporé dans la constante. Dans ces conditions, le logarithme de la constante de vitesse doit varier linéairement en fonction de $1/T\,\Delta T$. Cette conclusion est bien vérifiée par les mesures de Flory et Weaver sur le collagène soluble, l'accord entre les prévisions et l'expérience justifiant les hypothèses formulées par ces auteurs.

Considérons à présent les solutions de gélatine. Les temps de prise en gel ont été mesurés entre 1 et 27°C par la méthode de la barre tournante selon la technique décrite par J. W. Janus et B. E. Tabor (2). Comme pour la réversion du collagène, le report du logarithme du temps de prise en gel en fonction de $1/T$ ne donne pas des droites mais des courbes à allure hyperbolique et les énergies d'activation calculées par la relation d'Arrhénius, augmentent en valeur absolue avec la température (deux séries de résultats sont rapportés à titre d'exemples dans le tableau).

Les valeurs ainsi déterminées peuvent être utilisées dans des calculs thermodynamiques chaque fois qu'interviennent les énergies d'activation apparentes. Elles sont représentatives

TABLEAU

Température (°C)	Énergie d'activation (kcal.mole^{-1}) Gélatine de peaux de veaux	Gélatine d'os
5	—16	—13
10	—25	—22
15	—41	—34

des gélatines mises en œuvre et leur signe montre, qu'en accord avec les mesures calorimétriques, la formation des gels est un processus exothermique.

L'influence de la température sur l'énergie d'activation n'est pas une loi générale de la gélification et plusieurs systèmes (savons de sodium ou de potassium dans le pinène, acide silicique dans l'eau, etc.) suivent la relation d'Arrhénius. La gélatine se différencie donc des autres substances susceptibles de donner des gels, et plus particulièrement de celles que l'on a coutume d'appeler colloïdales.

Gélatine et collagène fournissant par ailleurs des courbes semblables, il était tentant d'utiliser pour la gélatine le système de coordonnées qui représente de façon satisfaisante la réversion du collagène. Les résultats de cette approche ont été très encourageants car, en plus de la relation linéaire attendue, nous avons obtenu un accord quantitatif entre les résultats de Flory sur le collagène et les nôtres sur la gélatine.

Dans le domaine de températures étudié (1-27°C) l'alignement des points expérimentaux est toujours satisfaisant ([3]) et à titre d'exemples, on a reporté sur la figure les résultats relatifs à une gélatine d'osséine chaulée. Une faible variation de la valeur adoptée pour T_m modifiant considérablement la forme des courbes, on pourrait ajuster ce paramètre de façon à optimaliser la linéarité, mais en l'absence de raisons expérimentales justifiant cette modification, nous avons préféré utiliser dans les calculs la valeur 308 K déterminée par Flory et Weaver.

Les coefficients angulaires des droites obtenues avec des gélatines de grade élevé sont peu affectés par la concentration de la solution et par la nature de la gélatine. Remarque importante, ils sont tous très voisins de celui afférent au collagène :

Collagène : $1,16.10^4$ [d'après ([1])];

Gélatines : $1,14.10^4$ avec un écart-type de l'ordre de $0,1.10^4$ à concentration constante en gélatine.

Quelle que soit la signification de ces valeurs, il apparaît clairement que malgré les différences de concentration (2 à 8 % pour la gélatine et 0,05 à 0,4 % pour le collagène soluble), la même loi, avec les mêmes paramètres, gouverne la réversion du collagène et la prise en gel de la gélatine. Cet accord, qui est certainement plus qu'une heureuse coïncidence, révèle des particularités communes aux deux phénomènes et montre l'importance de la reconstitution locale de la structure en hélice dans la prise en gel.

L'analyse statistique de tous les résultats dont nous disposons concernant la gélification des solutions de gélatine (plus d'une centaine, dont certains nous ont été communiqués par J. W. Janus et B. E. Tabor) montre que les fluctuations ne sont pas entièrement erratiques et que la pente a tendance à augmenter lorsque l'aptitude à prendre en gel diminue.

Autrement dit, les différences entre les gélatines sont d'autant plus marquées que l'on est plus près de la température de fusion. Cette influence de la constitution de la gélatine est probablement liée à de petites variations du terme $(\Delta F'_1)_{T_m}$, car une augmentation de l'énergie libre d'enroulement doit augmenter simultanément le paramètre A et la difficulté d'organisation de la chaîne polypeptidique.

On voit, en conclusion, que la prise en gel d'une solution de gélatine est accompagnée d'une reconstitution locale de la structure en hélice du collagène primitif. Bien que les domaines organisés ne comportent probablement que quelques motifs polypeptidiques, tout au moins au début de la gélification, leur formation doit cependant conférer une certaine rigidité aux macromolécules protéiques et de ce fait influencer l'évolution ultérieure du gel.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) P. J. Flory et E. S. Weaver, *J. Amer. chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4518-4525.

(2) J. W. Janus et B. E. Tabor, cité par J. W. Janus, *Recent advances in Gelatin and Glue Research*, G. Stainsby éd., Pergamon Press, 1958, p. 215.

(3) Des mesures très précises de W. M. Marrs révèlent un changement notable de comportement aux alentours de 30°C (conférence faite le 23 mai 1973, Meeting of Gelatin and Glue Panel, B. F. M. I. R. A. Leatherhead, Surrey, Grande-Bretagne).

Centre de Recherches Société Kodak-Pathé
30, *rue des Vignerons*,
94300 *Vincennes*.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Autoinflammation en régime dynamique de mélanges d'hexane normal et d'air*. Note (*) de Mme **Geneviève Dumas**, MM. **Adolphe Heiss** et **Roger I. Ben-Aïm**, présentée par M. Paul Laffitte.

A partir d'une méthode d'étude thermique de l'autoinflammation de mélanges d'hexane normal et d'air, à la pression atmosphérique, en régime dynamique, il est possible de mesurer la température maximale atteinte par la flamme froide et la vitesse de propagation de celle-ci.

L'étude de certaines caractéristiques de l'autoinflammation de mélanges d'hexane normal et d'air est réalisée, à la pression atmosphérique, en régime dynamique. Le combustible liquide (*n*-hexane pur à 95 %), vaporisé vers 240°C, est ensuite mélangé au comburant (air synthétique) et introduit dans un réacteur. Celui-ci, en acier réfractaire, d'un volume de 275 ml, de forme conicocylindrique (*fig.* 1 *a*), est disposé horizontalement dans un four à faible gradient de température.

Les débits d'hexane liquide et d'air, réglés par des valves à aiguille, sont mesurés par des débimètres (Brooks). La variation de la température est suivie, au cours de la réaction, par un thermocouple (fils en nickel et nickel allié de 80 μ de diamètre) relié à un enregistreur potentiométrique et qui peut être déplacé dans l'axe du réacteur.

Les expériences sont effectuées à des températures initiales T_0 du réacteur comprises entre 230 et 450°C pour les quatre valeurs du rapport R (moles d'hexane)/moles d'air :

$$R_1 = R_S; \qquad R_2 = 0{,}5\,R_S; \qquad R_3 = 0{,}37\,R_S; \qquad R_4 = 0{,}2\,R_S;$$

R_S correspond au mélange stœchiométrique et est égal à $21{,}6.10^{-3}$.

La mesure de la variation de la température, en fonction du temps et en différents points de l'axe, permet de mettre en évidence des réactions lentes, des flammes se propageant et des flammes stabilisées, essentiellement dans le domaine de « basse température ».

1. Discrimination entre réaction lente et flamme froide. — La figure 1 *b* représente l'élévation de la température ΔT, en fonction de la distance X, mesurée depuis l'entrée du réacteur, pour le mélange dont la composition est définie par R_1. Le graphe I est relatif à une réaction lente ($\Delta T \leqq 10$°C). Les graphes II, III, IV et V traduisent l'existence d'une flamme froide. En effectuant une série d'expériences analogues, nous observons, avec le dispositif expérimental utilisé, que la température minimale d'autoinflammation froide est comprise entre 250 et 254°C, suivant la composition du mélange. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues également en régime dynamique par Bailey et Norrish (1) et par Whitehead (2); elles sont inférieures à celles résultant des diagrammes (P, T) de Freling (3) (environ 290°C en régime statique).

Entre 250 et 285°C, on remarque sur les enregistrements une montée lente de la température du mélange combustible (réaction lente) suivie par un pic (flamme froide). Ces phénomènes se produisent à intervalles réguliers et sont sensiblement identiques dans tout le réacteur. Donc, dans ce domaine de température, une réaction lente donne naissance à une flamme froide qui se propage dans le système; ces flammes ne sont pas stabilisées.

On peut rapprocher ce processus de l'autoinflammation en régime statique. L'augmentation critique de la température correspondant à la réaction lente varie de 15 à 17°C, valeur proche de celle prévue par la théorie des explosions thermiques, lorsque l'énergie d'activation est de 40 kcal.mole^{-1}.

2. Stabilisation des flammes froides. — A partir de 290°C apparaissent des flammes froides stabilisées. Sur les profils de température ΔT (X) représentés sur la figure 1 *b* (graphes II, III, IV et V), la position de la flamme froide stabilisée correspond au maximum du graphe.

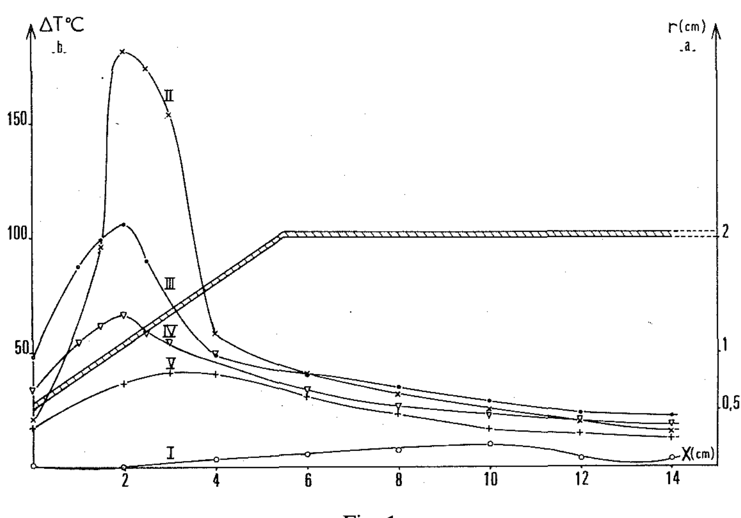


Fig. 1

(*a*) Demi-coupe longitudinale du réacteur; rayon *r*, en fonction de la distance X mesurée depuis l'entrée du réacteur.

(*b*) Élévation de la température ΔT en fonction de X pour le mélange R_s et à différentes températures initiales T_0 du réacteur. Graphes : I, T_0 = 246°C; II, T_0 = 307°C; III, T_0 = 341°C; IV, T_0 = 370°C; V, T_0 = 400°C.

Il est alors possible de déterminer un certain nombre de paramètres caractéristiques des flammes froides, produites par l'autoinflammation de l'hexane normal, en particulier :

— *La température de la flamme froide* T_F : La figure 2 représente les différentes valeurs de la température maximale atteinte par la flamme froide T_F, en fonction de la température initiale du réacteur T_0, pour les quatre compositions étudiées. On observe une dispersion peu importante, si l'on tient compte des difficultés d'expérimentation. La valeur obtenue est 465 ± 35°C. Elle est voisine de celle indiquée par Williams et coll. [4] qui stabilisent une flamme froide d'hexane normal dans un réacteur vertical (450°C). Foresti [5], par la méthode du brûleur, obtient une température de 520°C. Celle-ci est, à notre avis mesurée par excès, à cause de la proximité d'une flamme de second stade stabilisée en même temps que la flamme froide. Il est remarquable de constater que la limite de flamme de l'hexane normal correspondant au coefficient négatif de température, déduite des diagrammes de Freling [3] se situe, à la pression atmosphérique, autour de 470°C. Il apparaît, que l'hypothèse avancée par R. I. Ben-Aïm et M. Lucquin [6] selon laquelle la température

de la flamme T_F est voisine de la limite haute température du domaine de flamme froide, est vérifiée par ces résultats expérimentaux.

— *La vitesse de propagation de la flamme froide :* V_F. — Étant donné qu'il s'établit un régime stationnaire, la flamme froide se stabilise dans la partie conique du réacteur (*fig.* 1 *a*), de façon qu'en chaque point du front de flamme, la vitesse de propagation de la flamme V_F soit égale à la vitesse d'écoulement du mélange gazeux V_E. Les valeurs moyennes axiales $\langle V_F \rangle$ et $\langle V_E \rangle$ de ces deux grandeurs sont aussi égales. Par approxi-

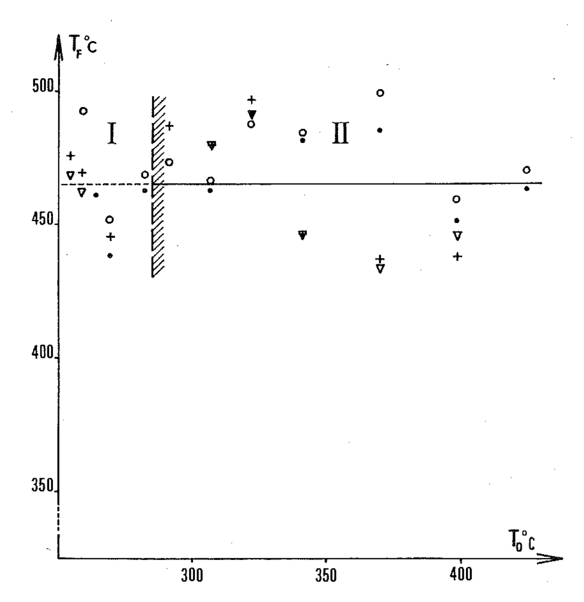


Fig. 2. — Température maximale T_F atteinte par la flamme froide en fonction de T_0, pour les mélanges R_1 (+); R_2 (▽); R_3 (○); R_4 (●).

Région I : Flammes se propageant; Région II : Flammes froides stabilisées.

mation, nous assimilons $\langle V_F \rangle$ à la vitesse moyenne d'écoulement à travers la section droite S du cône où la flamme est stable. Cette vitesse est égale au rapport du débit gazeux D à la section S. D est égal à 5,3 $ml.s^{-1}$ pour les gaz pris à 20°C ($R = R_1$). A la température de la flamme froide (465°C), le débit est donc de 13,3 $ml.s^{-1}$. La correction qui tiendrait compte de la variation du nombre de moles gazeuses, au cours de la réaction, est superflue, car le mélange contient seulement 2 % d'hexane.

Les valeurs suivantes de la vitesse moyenne d'écoulement des gaz sont obtenues :

T_0 (°C).............	290	307	322	341	370	400
S (cm^2).............	4,52	2,83	2,83	2,83	2,83	4,6
$\langle V_E \rangle$ ($cm.s^{-1}$)......	3	4,7	4,7	4,7	4,7	3

La vitesse moyenne de propagation de la flamme froide d'hexane normal $\langle V_F \rangle$ apparaît donc constante sauf pour les conditions extrêmes de température.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) H. C. Bailey et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 212, 1952, p. 311.

(2) D. H. Whitehead, *Discussion on low temperature ignition of organic substances in the gas phase*, University of Liverpool, 1967.

(3) E. Freling, *Thèse*, Paris, 1955; *Rev. Inst. franç. Pétr.*, 1955, p. 1238.

(4) K. G. Williams, J. E. Johnson et H. W. Carhart, *Seventh Symposium International on the Combustion*, London, 1959, p. 392.

(5) Roy J. Foresti, *Fifth Symposium International on The Combustion*, Pittsburgh, 1954, p. 582.

(6) R. I. Ben-Aim et M. Lucquin, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 475.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la variété haute température du pyrovanadate de cuivre :* $Cu_2V_2O_7$ β. Note (*) de Mme **Danièle Mercurio-Lavaud** et M. **Bernard Frit**, présentée par M. Jean Wyart.

$Cu_2V_2O_7$ β cristallise dans le système monoclinique avec $a = 7,685$ (5) Å, $b = 8,007$ (3) Å, $c = 10,09$ (2) Å et $\beta = 110,27$ (5°). Le groupe spatial est C 2/*c*. La structure fine de $Cu_2V_2O_7$ β a été déterminée avec un facteur R = 0,041. Elle est du même type que celles de $Cu_2P_2O_7$ α et $Zn_2V_2O_7$ α. Cette structure est caractérisée par des groupements $(V_2O_7)^{4-}$ de type thorveitite. La coordinence de Cu^{II} est 5.

Le pyrovanadate de cuivre II présente à 712°C environ une transformation polymorphique réversible α ⇄ β [(1), (2)]. Cette transformation est cependant moins aisée au refroidissement dans le sens β → α, tout particulièrement lorsque le produit a été conduit jusqu'à la fusion.

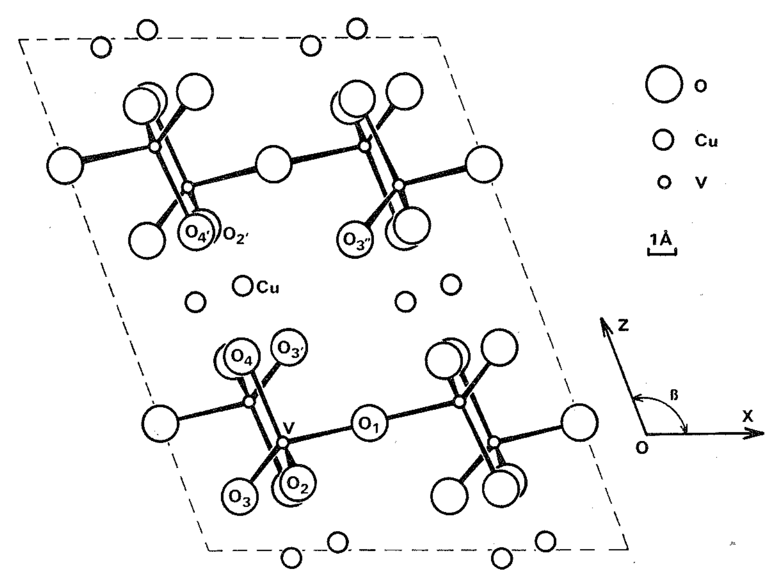


Fig. 1. — Projection de la structure de $Cu_2V_2O_7$ β sur le plan (010) (groupe spatial C 2/*c*).

Ayant déterminé la structure cristalline de la variété α (2) nous devions, pour vérifier nos hypothèses quant au processus cristallographique de la transition, déterminer également celle de la variété β.

La fusion à 780°C d'un échantillon de composition $Cu_2V_2O_7$, suivie d'un refroidissement lent jusqu'à 750°C et d'une trempe à cette température, a permis d'obtenir de nombreux monocristaux rouge foncé de cette variété. Un monocristal de forme arrondie et de diamètre moyen 0,01 mm a été sélectionné en vue d'une étude structurale approfondie. Une étude préliminaire par la méthode de Laue indique que le cristal appartient au groupe de

Laue $2/m$. Les clichés de Bragg et de Weissenberg effectués en faisant tourner le cristal autour de l'axe oy ont permis de déterminer les paramètres cristallins et les conditions d'existence des taches de diffraction qui sont les suivantes :

$$h\,k\,l:\ h+k=2n;\qquad h\,0\,l:\ l=2n.$$

Ces conditions sont compatibles avec les groupes spatiaux C $2/c$ et C c. Les paramètres cristallins ont été précisés par indexation du spectre de poudre et affinés par une méthode de moindres carrés. Leurs valeurs sont

$$a = 7{,}687(5)\ \text{Å},\quad b = 8{,}007(3)\ \text{Å},\quad c = 10{,}09(2)\ \text{Å}\quad \text{et}\quad \beta = 110{,}27(5)^\circ.$$

L'indexation du spectre de poudre réalisé avec le rayonnement K_α du cobalt est donnée au tableau I.

TABLEAU I

I_{obs}	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
F.	1 1 0	5,34	5,35	F.	1 3 $\bar{3}$ 3 1 1	2,088	2,087 2,083
f.	1 1 1	4,21	4,22	f.	2 2 $\bar{4}$	2,057	2,056
f.	1 1 $\bar{2}$	4,11	4,11	ttf.	0 4 1 0 4 $\bar{1}$	1,955	1,958 1,958
ttf.	0 2 0	3,98	4,00	ttf.	1 1 $\bar{5}$	1,946	1,950
f.	0 2 1 0 2 $\bar{1}$	3,682	3,687 3,687	tf.	1 3 3	1,852	1,855
TF.	2 0 0	3,605	3,605	m.	3 3 $\bar{2}$ 1 3 $\bar{4}$	1,835	1,834 1,833
tf.	1 1 2	3,164	3,166	ttf.	2 2 3	1,824	1,824
TF.	1 1 $\bar{3}$	3,090	3,089	f.	2 2 $\bar{5}$	1,778	1,778
TF.	0 2 2 0 2 $\bar{2}$	3,058	3,057 3,057	ttf.	2 4 $\bar{2}$	1,740	1,739
ttf.	2 2 $\bar{1}$	2,771	2,771	m.	4 2 $\bar{3}$	1,693	1,693
m.	2 2 $\bar{2}$	2,641	2,639	f.	2 0 $\bar{6}$	1,674	1,674
f.	1 3 $\bar{1}$	2,494	2,495	ttf.	4 2 0 3 3 $\bar{4}$	1,642	1,643 1,643
tf.	1 1 3	2,459	2,457	F.	1 3 $\bar{5}$	1,606	1,606
ttf.	1 1 $\bar{4}$ 3 1 $\bar{2}$	2,405	2,408 2,406	tf.	3 1 $\bar{6}$ 1 5 0	1,564	1,566 1,563
m.	0 0 4 0 0 $\bar{4}$	2,365	2,367	tf.	1 5 $\bar{1}$	1,560	1,561
ttf.	1 3 1	2,349	2,351				
F.	3 1 0	2,302	2,302				
F.	2 2 2 1 3 2	2,111	2,110 2,110				

La densité mesurée par pycnométrie sur poudre dans le bromobenzène

$$(d_{exp} = 3{,}86 \pm 0{,}05)$$

est en bon accord avec la densité calculée

$$(d_{calc} = 3{,}89)$$

pour quatre motifs $Cu_2V_2O_7$ par maille.

Les intensités des diverses réflexions $h\,k\,l$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf Nonius » trois cercles, opérant avec la radiation Mo K_α rendue monochromatique grâce à une lame de graphite. L'angle de mesure maximale était $\theta = 30^\circ$.

931 réflexions indépendantes ont ainsi été sélectionnées et corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Le produit $\mu . R \simeq 0,4$ étant relativement faible, aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les facteurs de diffusion atomique du cuivre, du vanadium et de l'oxygène ont été tirés des tables de Mc Master, Ker del Grande, Mallet et Hubbel [3]. Les calculs ont été réalisés sur calculatrices « IBM » 1130 et 360-44.

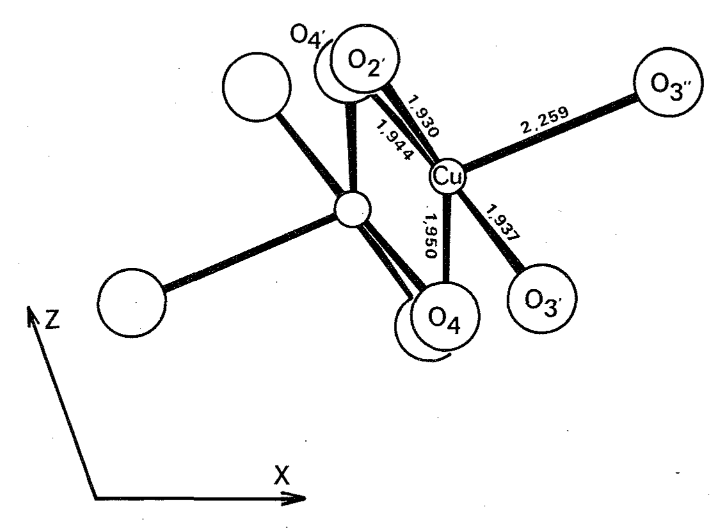


Fig. 2.— Environnement du cuivre.

Les coordonnées réduites du cuivre et du vanadium ont été obtenues par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle P (*u*, *v*, *w*), et celles des atomes d'oxygène par étude de la synthèse de Fourier calculée à l'aide des résultats précédents en appliquant la méthode de l'atome lourd. Un calcul d'affinement entrepris en faisant intervenir la matrice complète [4] ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit à un facteur de confiance satisfaisant R = 0,041, pour le seul groupe spatial C 2/*c*.

Les coordonnées réduites des atomes ($\times 10^4$) ainsi que leurs paramètres d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) sont groupés au tableau II et les principales distances interatomiques au tableau III.

TABLEAU II

	Cu	V	O 1	O 2	O 3	O 4
x	3 098 (1)	2 860 (1)	1/2	2 660 (8)	1 225 (6)	2 358 (7)
y	9 264 (1)	7 219 (1)	6 354 (11)	9 029 (7)	5 881 (6)	71 52 (6)
z	5 140 (1)	2 130 (1)	1/4	1 338 (9)	1 024 (4)	3 709 (4)
β_{11}	520 (13)	299 (14)	747 (126)	1 578 (120)	681 (72)	999 (82)
β_{22}	130 (10)	148 (14)	1 114 (141)	679 (96)	606 (76)	422 (76)
β_{33}	154 (5)	106 (7)	799 (90)	510 (50)	363 (38)	279 (35)
β_{12}	60 (10)	50 (12)	0	75 (80)	28 (60)	123 (56)
β_{13}	222 (6)	128 (8)	389 (88)	542 (64)	227 (42)	274 (47)
β_{23}	12 (7)	10 (8)	0	67 (52)	109 (45)	41 (38)
Positions	8 *f*	8 *f*	4 *e*	8 *f*	8 *f*	8 *f*

TABLEAU III

V—O 1.......	1,770 (4) Å	V —O 4........	1,741 (5) Å	Cu—O 2'.......	1,930 (5) Å
V—O 2.......	1,644 (7)	Cu—O 4........	1,950 (5)	Cu—O 4'.......	1,944 (5)
V—O 3.......	1,694 (5)	Cu O 3''.......	2,259 (5)	Cu—O 3'.......	1,937 (5)

Une projection de la structure sur le plan *xOz* est donnée figure 1.

$Cu_2V_2O_7$ β est du même type structural que $Cu_2P_2O_7$ α (5) et $Zn_2V_2O_7$ α (6). Sa structure est caractérisée par des groupements anioniques $(V_2O_2)^{4-}$ nettement individualisés et répartis de façon à constituer des feuillets parallèles au plan *xOy*. Les cations Cu^{2+} sont situés deux par deux entre ces feuillets assurant ainsi la cohésion de l'ensemble. Chaque atome de cuivre est entouré de cinq atomes d'oxygène constituant une bipyramide à base triangulaire très déformée. La figure 2 montre qu'un tel environnement peut également être décrit comme une pyramide à base carrée déformée résultant de l'étirement le long de l'axe quaternaire d'un octaèdre irrégulier.

(*) Séance du Ier octobre 1973.

(1) P. FLEURY. *Rev. Chim. min.*, 4, 1969, p. 729-758.

(2) D. MERCURIO-LAVAUD et B. FRIT, *Acta Cryst.* (à paraître).

(3) W. H. MC MASTER, N. KERR DEL GRANDE, J. H. MALLET et J. H. HUBBEL, National Bureau of Standards, compilation X Ray Cross, 1969, Sections UCRL-50174, sec. II, Rev. I.

(4) W. R. BUSING, K. U. MARTIN et H. A. LÉVY, ORFLS, ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee, 1962.

(5) B. E. ROBERTSON et C. CALVO, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 665-672.

(6) R. GOPAL et C. CALVO, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 1004-1009.

Laboratoire
de Chimie structurale,
U. E. R. des Sciences de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Hydrolyse acide de l'hexaméthylphosphotriamide* (*HMPT*) *en milieu aqueux*. Note (*) de MM. **Jean-Yves Gai**, **Jean-Paul Martinat** et **Théophile Yvernault**, présentée par M. Henri Normant.

Les données relatives à la cinétique semblent permettre d'envisager des mécanismes différents pour la coupure acide de la liaison P—N dans le HMPT et dans le premier acide formé.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons indiqué les méthodes utilisées pour analyser les mélanges réactionnels. Nous donnons ici les résultats relatifs à l'hydrolyse à 100°C en tubes scellés de solutions de HMPT en milieu aqueux.

En l'absence d'acide, au bout de 10 jours, nous n'avons pas observé de réaction, ce qui est conforme aux travaux de Heath et coll. ([2]) pour des températures inférieures à 50°C.

En présence d'acide perchlorique, la réaction est complète, à condition que la quantité initiale d'acide soit suffisante pour neutraliser la totalité de la diméthylamine formée. Pour une concentration initiale de 0,684 mole.l^{-1} en acide perchlorique, on peut noter (*fig.*) une diminution rapide de la concentration du HMPT alors qu'apparaissent $[N(CH_3)_2]_2 PO(OH)$ (II) et H_3PO_4. A aucun moment, nous n'avons pu mettre en évidence l'existence dans le milieu du composé $[N CH_3)_2] PO(OH)_2$ (III), qui doit se transformer très rapidement en acide phosphorique, si on se réfère aux travaux de Heath. L'allure des courbes de la figure permet d'établir un premier classement des constantes de vitesse relatives aux réactions d'hydrolyse :

(1) $[N(CH_3)_2]_3PO + H_3O^+ \rightarrow [N(CH_3)_2]_2PO(OH) + (CH_3)_2NH_2^+ \quad (k_1)$

(2) $[N(CH_3)_2]_2PO(OH) + H_3O^+ \rightarrow [N(CH_3)_2]PO(OH)_2 + (CH_3)_2NH_2^+ \quad (k_2)$

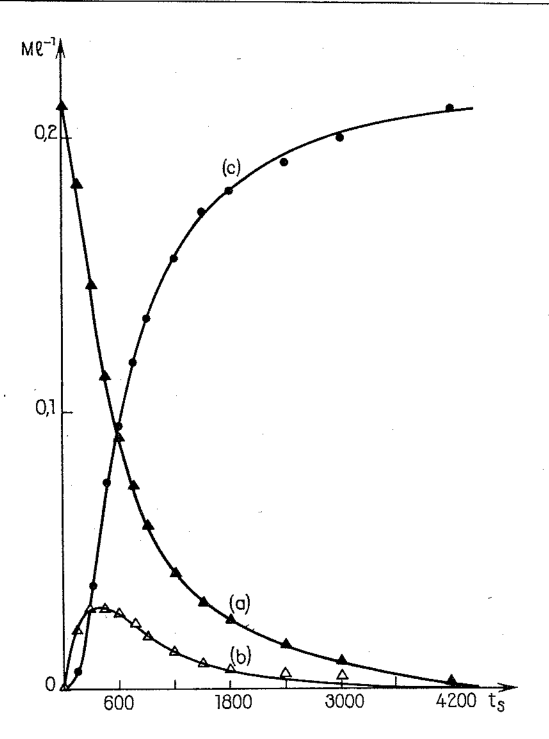
(3) $[N(CH_3)_2]PO(OH)_2 + H_3O^+ \rightarrow H_3PO_4 + (CH_3)_2NH_2^+ \quad (k_3)$

$$k_1 < k_2 \ll k_3.$$

a. Détermination de k_1. — La réaction étant catalysée par la présence d'acide, on peut écrire, dans le cas présumé d'une réaction d'ordre 1 par rapport au HMPT, la vitesse de disparition de HMPT sous la forme

$$\text{(A)} \qquad -\frac{d(\text{HMPT})}{dt} = k_1(\text{HMPT})(H_3O^+)$$

si l'on admet qu'il s'agit d'une catalyse acide spécifique par les ions H_3O^+. On peut déterminer $d(\text{HMPT})/dt$ (*fig.*). Par contre, la concentration en H_3O^+ n'est pas définie d'une façon évidente. Le dosage des solutions aqueuses permet de déterminer la concentration en $HClO_4$ et celle en acidité forte correspondant à la somme $(HClO_4)+(H_3PO_4)$, mais ce dosage ne permet pas de tenir compte de la basicité du HMPT. Si l'on considère que dans l'acide acétique le HMPT possède une fonction basique de force comparable à celle de l'urée, on peut s'attendre à ce que durant la réaction dans l'eau, le rapport $(\text{HMPT}.H^+)/(\text{HMPT})$ ne soit pas totalement négligeable, ce qui limite la légitimité de la relation (A). Pour exploiter nos résultats, nous avons été conduits cependant à ne pas tenir compte de cette remarque. Par contre, nous avons effectué nos calculs d'une part en ne



Étude cinétique de l'hydrolyse à 100°C d'une solution aqueuse de HMPT 0,212 M en présence d'$HClO_4$ initialement 0,684 M.

Courbe (*a*) : (HMPT) = $f(t)$;

» (*b*) : ($[N(CH_3)_2]_2PO(OH)$) = $f(t)$;

» (*c*) : (H_3PO_4) = $f(t)$.

tenant compte que de la concentration en $HClO_4$, et d'autre part en tenant compte de la somme $(HClO_4)+(H_3PO_4)$. Il apparaît que la relation (A) n'est vérifiée que pour la deuxième hypothèse. On peut dans ces conditions calculer une constante de vitesse :

$$k_1 = 3{,}01.10^{-3}\,\text{mole}^{-1}.1.s^{-1}.$$

b. Détermination de k_2. — Heath a montré que $[N(CH_3)_2]_2PO(OH)$ est aussi hydrolysé en l'absence d'acide. L'évolution de la concentration de (II) indiquée sur la figure correspond non seulement à la catalyse acide mais encore à cette réaction. L'accès à la constante k_2 suppose la connaissance de $k_{2(H_2O)}$ à 100°C, constante que nous avons obtenue en extrapolant les résultats de Heath qui en fournit les valeurs à 18, 25, 41,3 et 76°C. On trouve à 100°C : $k_{2(H_2O)} = 2{,}4.10^{-3}$ mole^{-1}.1.s^{-1}. L'expression de la vitesse de formation de (II) peut s'écrire:

(B) $$\frac{d(\text{II})}{dt} = -k_2(H_3O^+)(\text{II}) - k_{2(H_2O)}(\text{II}) + \frac{d(\text{HMPT})}{dt},$$

$d(\text{II})/dt$ peut être déterminé à chaque instant par la pente de la courbe (II) = $f(t)$. (*fig.*). La précision est médiocre (5 %) mais suffisante car ce terme est petit devant $d(\text{HMPT})/dt - k_{2(H_2O)}(\text{II})$.

Il apparaît que la relation (B) est seulement vérifiée si l'on prend $(H_3O^+) = (HClO_4)$. On en déduit :

$$k_2 = 8{,}8.10^{-3}\ \text{mole}^{-1}.\text{l}.\text{s}^{-1}.$$

La valeur de k_2 obtenue ainsi de façon indirecte est certainement moins précise que celle de k_1. Nous n'envisageons pas d'interprétation, mais néanmoins la différence en ce qui concerne la façon dont intervient l'acidité doit être significative et traduire une différence dans les mécanismes d'hydrolyse.

c. Calcul des enthalpies et des entropies d'activation des réactions (1) et (2). — Nous avons appliqué la théorie du complexe activé aux réactions (1) et (2) en utilisant nos résultats et les valeurs de constantes de vitesse indiquées par Heath. Bien que les méthodes de travail soient très différentes et malgré le caractère empirique de la définition que nous avons adoptée pour k_2, la relation de Ehring est bien vérifiée. Dans la mesure où il n'existe bien qu'un seul complexe activé pour chacune des réactions (1) et (2) on peut en déduire :

$$\Delta H_1^* = 19{,}7 \pm 0{,}4\ \text{kcal.mole}^{-1}, \qquad \Delta S_1^* = -19{,}3 \pm 1\ \ \text{cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1},$$

$$\Delta H_2^* = 21{,}9 \pm 0{,}5\ \ \text{»}\ \ \text{»} \qquad \Delta S_2^* = -10{,}6 \pm 0{,}5\ \ \text{»}\ \ \text{»}$$

d. Interprétation des résultats. — Nous nous bornerons à interpréter les résultats relatifs aux réactions (1) et (2) en remarquant que l'hydrolyse des liaisons P—N est d'autant plus rapide que le nombre de ces liaisons P—N diminue dans la molécule.

Pour la première étape, on peut penser, comme le suggère H. Normant [3] qu'il y a protonation par l'acide de l'atome d'oxygène puis attaque par l'eau de l'atome de phosphore rendu plus sensible aux agents nucléophiles.

Comme nous l'avons déjà indiqué en constatant que les vitesses des réactions (1) et (2) sont respectivement liées empiriquement à la somme $(HClO_4)+(H_3PO_4)$ et à $(HClO)_4$, il semble difficile d'étendre ce schéma réactionnel à la réaction (2). En effet si l'on retient comme hypothèse que le complexe activé correspond à une forme protonée de la molécule à hydrolyser, il est probable que cette protonation, si elle se fait à l'oxygène, est beaucoup plus importante pour le HMPT que pour ses homologues hydroxylés, ceux-ci étant nettement moins basiques que le HMPT comme l'indiquent par exemple les dosages acidobasiques de ces composés dans l'acide acétique. Cette différence possible de mécanisme est encore suggérée par l'écart assez important entre les entropies d'activation. Pour la réaction (2) le schéma pourrait être celui qui a été souvent proposé dans l'étude du mécanisme d'hydrolyse des mono et diphosphoramides [(4) à (7)] en particulier par Halmann [8] pour l'hydrolyse de l'acide phosphoramidique :

$$(H_2N)(HO)P(=O)(NH_2^+H)\,ClO_4^- \xrightarrow{\text{lent}} NH_4^+ClO_4^- + O{=}P(=O)\text{—}NH_2 \xrightarrow[H_2O]{\text{rapide}} NH_2PO(OH)_2$$

Ainsi, si la basicité de l'atome d'oxygène ne semble plus être contestée pour la molécule de HMPT, les conclusions apparaissent comme nettement moins bien établies en présence

d'hydroxyles ou de divers autres substituants. Il est ainsi curieux de constater que les composés du type $[N(CH_3)\varphi]_2 PO(OCH_3)$ dont les atomes d'azote sont peu électronégatifs, ne sont pas hydrolysables [4].

En conclusion, même si ces travaux ne permettent pas de résoudre entièrement le problème, il semble bien que les mécanismes d'hydrolyse du HMPT et du premier acide formé sont différents et que pour ce dernier une attaque sur l'azote est probable, ce qui mettrait en évidence la basicité de cet azote.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) J. Y. Gal, J. P. Martinat et T. Yvernault, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1009.
(2) D. F. Heath et P. Casapieri, *Trans. Faraday. Soc.*, 47, 1951, p. 1093.
(3) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
(4) H. A. C. Montgomery et J. H. Turnbull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, p. 1963.
(5) M. Halmann, A. Lapidot et D. Samuel. *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4672.
(6) M. Halmann et A. Lapidot, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 419.
(7) E. Guibe-Jampel, M. Wakselman et M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1308.
(8) M. Halmann, A. Lapidot et D. Samuel, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1299 et 1303.

Laboratoire
de Chimie générale et analytique,
U. E. R. Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* K_2SiO_3-K_2O.

Note (*) de MM. **Antoine Bon** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action de K_2O γ sur la silice a montré l'existence de deux formes allotropiques du métasilicate K_2SiO_3. Le composé le plus alcalin obtenu dans ce système est le sesquisilicate $K_6Si_2O_7$: K_4SiO_4 n'existe pas. De plus, la présence de silicate stabilise les formes de hautes températures α et β de K_2O.

L'étude du diagramme d'équilibre K_2O-SiO_2 a été réalisée partiellement par Kracek [1]. Il a identifié trois composés définis : le tétrasilicate $K_2Si_4O_9$, le disilicate $K_2Si_2O_5$ et le métasilicate K_2SiO_3. Liebau [2] a étudié la structure des deux premiers.

Ces auteurs n'ont pas exploré le diagramme du côté des fortes teneurs en K_2O car ils utilisaient K_2CO_3 qui ne libère l'oxyde qu'à température élevée.

Dans notre étude, nous avons employé l'hémioxyde K_2Oγ préparé par une adaptation de la méthode de Rengade [3] (oxydation ménagée sous faible pression d'oxygène du métal fondu, puis distillation à 285°C sous vide poussé de l'excès de potassium). La silice utilisée est du quartz α finement broyé (granulométrie inférieure à 40 μ). Les phases isolées ont aussi été obtenues à partir de cristobalite et de tridymite.

Nous avons préparé une série de mélanges dont la composition, exprimée par le rapport molaire K_2O/SiO_2, varie entre 1 et 4.

Les différentes compositions sont homogénéisées en boîte à gants sous argon soigneusement desséché et exempt d'oxygène, puis introduites dans des tubes d'argent ou d'alumine placés dans des ampoules de pyrex ou de silice que l'on scelle sous vide.

Après chauffage d'une semaine environ dans le domaine de température 380-420°C, les produits de réaction sont défournés en boîte à gants et analysés par radiocristallographie.

La réaction, très exothermique, débute aux environs de 320°C (température déterminée par microanalyse thermique différentielle). La montée en température doit être très lente au voisinage du seuil de réaction pour éviter la dismutation de l'hémioxyde et une attaque parasite sur le creuset.

TABLEAU I

K_2SiO_3 α

Nº raie	d (Å)	I_{obs}	Nº raie	d (Å)	I_{obs}	Nº raie	d (Å)	I_{obs}
1.......	5,60	m	9.......	2,79	mf	16.......	2,24	mF
2.......	5,56	f	10.......	2,75	TF	17.......	2,21	f
3.......	3,81	f	11.......	2,72	mF	18.......	2,16	mF
4.......	3,21	F	12.......	2,71	mf	19.......	2,04	f
5.......	3,17	mF	13.......	2,65	TF	20.......	2,03	F
6.......	3,05	m	14.......	2,57	m	21.......	1,92	m
7.......	2,99	m	15.......	2,38	m	22.......	1,89	m
8.......	2,93	mf						

Nous avons mis en évidence une variété allotropique du métasilicate K_2SiO_3 α. Elle se transforme irréversiblement en K_2SiO_3β au-dessus de 750°C. Cette variété β est celle obtenue en utilisant le carbonate de potassium comme générateur d'hémioxyde. Le diagramme de poudre de ce composé assez mal cristallisé et de basse symétrie n'a pas été publié.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les raies les plus caractéristiques de cette phase β. Le tableau I fournit les principales distances interréticulaires de la forme α.

Nous avons isolé un autre composé plus basique, $K_6Si_2O_7$ (correspondant au rapport $K_2O/SiO_2 = 1,5$).

Hoppe [4] vient tout récemment d'élucider sa structure à partir d'un monocristal. Par isotypie avec $K_6Co_2O_7$ [5] nous avons indexé nos valeurs des distances interréticulaires dans le même système monoclinique, groupe $P_{21/C}$, avec un accord satisfaisant. La thermolyse sous vide de ce composé ne débute de façon appréciable qu'au-dessus de 780°C et conduit à la formation de K_2SiO_3 α (donc stabilisé par K_2O).

TABLEAU II

K_2SiO_3 β

N° raie	d (Å)	I_{obs}	N° raie	d (Å)	I_{obs}	N° raie	d (Å)	I_{obs}
1.......	6,38	f	12.......	2,94	mF	23.......	2,50	m
2.......	5,54	m	13.......	2,93	mF	24.......	2,43	m
3.......	5,38	m	14.......	2,80	TF	25.......	2,41	m
4.......	4,84	m	15.......	2,78	f	26.......	2,35	f
5.......	3,69	f	16.......	$2,75_5$	mF	27.......	2,34	F
6.......	3,49	m	17.......	$2,73_5$	mF	28.......	2,23	f
7.......	3,23	F	18.......	2,70	m	29.......	2,22	f
8.......	3,18	mF	19.......	2,69	m	30.......	2,17	m
9.......	3,10	F	20.......	2,60	mF	31.......	2,16	m
10......	3,01	F	21.......	2,53	mF	32.......	2,10	f
11......	2,98	m	22.......	2,51	m	33.......	2,02	m

Tous les essais réalisés à partir de rapports $K_2O/SiO_2 > 1,5$ pour mettre en évidence un éventuel orthosilicate K_4SiO_4 ont échoué. Comme l'avait prévu Latiu [6] à partir de considérations spatiales et énergétiques, ce composé doit être très instable.

L'action du peroxyde K_2O_2 sur le silicium métal ne conduit pas davantage à un composé plus basique que le sesquisilicate.

Cependant, les nombreuses expériences effectuées nous ont permis de constater que l'excès de K_2O subsistant à côté de $K_6Si_2O_7$ n'apparaît pas entièrement sous la forme K_2O γ cubique à faces centrées, stable à la température ambiante. La plus grande partie de l'hémioxyde excédentaire est sous forme β, cubique simple, et cela malgré un refroidissement lent des produits de réaction et une température expérimentale supérieure à la température de transition $K_2O\ \beta \rightleftarrows K_2O\ \alpha$ indiquée par Touzain [7]. Nous n'avons observé qu'exceptionnellement l'apparition de la forme α de K_2O (rhomboédrique) et toujours dans ce cas en présence de K_2O_2.

Cette circonstance ne s'étant pas produite lors d'expériences identiques réalisées dans le cadre de l'étude des systèmes K_2O-Al_2O_3 et K_2O-Fe_2O_3, nous sommes amenés à conclure que tout se passe comme si la présence de silice ou de silicate « stabilise » les variétés α et β de K_2O.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) F. C. Kracek, N. L. Bowen et G. W. Morey, *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 1188.
(2) H. Schweinsberg et F. Liebau, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 387, 1972, p. 241.
(3) E. Rengade, *Ann. Chem. Phys.*, 11, 1907, p. 425.
(4) M. Jansen et R. Hoppe, *Naturwiss*, 60, 1973, p. 256.
(5) M. Jansen et R. Hoppe, *Naturwiss.*, 60, 1973, p. 104.
(6) E. Latiu et L. Cicoare, *Ser. Stiinte Chim.*, 7, 1960, p. 49.
(7) Ph. Touzain, F. Brisse et M. Caillet, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3354.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et propriétés magnétiques de monocristaux de grenat d'yttrium contenant du tellure substitué au fer.* Note (*) de Mme **Marthe Dominé-Bergès**, MM. **Jean Loriers**, **Helmy Makram** et **Gérard Villers** présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux de grenat de composition $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Te_xO_{12}$ (avec $0,05 < x < 0,25$) ont été obtenus par cristallisation en flux sous pression d'oxygène. Les variations de leurs propriétés magnétiques (moment à saturation, point de Curie, constante d'anisotropie) en fonction de x, s'interprètent en admettant que les ions Te^{6+} de moment nul remplacent des ions Fe^{3+} dans les sites cristallographiques octaédriques.

Il est bien connu que la composition des grenats de terres rares de formule générale $Yt_3Fe_2Fe_3O_{12}$ (1) peut être modifiée par substitution partielle ou totale des cations Yt^{3+} et Fe^{3+} par d'autres ions non nécessairement trivalents, associés en proportions telles que l'équilibre des charges soit maintenu. Pour occuper les positions les plus conformes à leur coordinence avec l'oxygène, suivant leur volume et leur charge, ces ions se localisent préférentiellement soit à la place de la terre rare dans le sous-réseau des sites dodécaédriques, soit à la place du fer dans l'un des sous-réseaux octaédrique ou tétraédrique; il en résulte que les changements de propriétés ferrimagnétiques provoqués par ces substitutions peuvent généralement être prévus par la théorie de Néel (2).

Plusieurs auteurs, dont Geller [(3), (4)], ont étudié, de ce point de vue, l'effet de la substitution du fer par des ions tétravalents (germanium) et pentavalents (vanadium). L'introduction d'ions hexavalents est également possible, puisque Kasper [(5), (6)] et Mill (7) ont préparé récemment des grenats contenant du tellure ou du tungstène, du type $A_3Te_2B_3O_{12}$ (8), et en particulier un composé à base de fer, $Na_3Te_2Fe_3O_{12}$; mais ces composés ne sont pas ferrimagnétiques, car les ions porteurs de moment (Fe^{3+} ou Co^{2+}) se placent dans un seul sous-réseau, celui des sites tétraédriques, à cause de la forte préférence du complexe $(TeO_6)^{6-}$ pour l'environnement octaédrique correspondant à la coordinence 6.

Nous avons préparé, pour la première fois à notre connaissance, des monocristaux de grenats ferrimagnétiques contenant du tellure hexavalent; ils dérivent du grenat d'yttrium par substitution partielle de Fe^{3+} par Te^{6+} avec substitution simultanée de Y^{3+} par Ca^{2+}, suivant la formule $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{2-x}Te_xFe_3O_{12}$.

L'étude des propriétés magnétiques de ces nouveaux grenats a montré que, comme il fallait s'y attendre, le tellure hexavalent se localise en position octaédrique.

SYNTHÈSE DES MONOCRISTAUX. — Elle s'opère par cristallisation en flux, sous pression d'oxygène, suivant la méthode mise au point par l'un de nous (9). Cette méthode permet d'éviter l'évaporation du fondant ($PbO+7$ moles % B_2O_3) et favorise le passage à la valence 6 du tellure, introduit sous forme de TeO_2. Le mélange du fondant et des oxydes actifs constituant le grenat ($Y_2O_3+Fe_2O_3+TeO_2+CaO$) est mis en fusion par chauffage en creuset de platine à 1 280°C pendant 4 à 5 h, sous pression d'oxygène (8 bars), puis la cristallisation est obtenue par refroidissement lent du flux (1-2°C/h) jusqu'à 950°C. Les cristaux recueillis après dissolution de la gangue, offrent des faces dodécaédriques bien formées, leurs dimensions moyennes sont de 3 à 4 mm; les meilleurs rendements

correspondent à une proportion de 37,5 moles % d'oxydes actifs dans le mélange initial. Pour obtenir différentes teneurs en tellure et en calcium dans les cristaux, nous avons réalisé des synthèses avec plusieurs rapports TeO_2/Fe_2O_3 (*voir* tableau).

TABLEAU

Mélange initial		Monocristaux			
TeO_2/Fe_2O_3	Oxydes actifs (moles %)	x (Te)	$3x$ (Ca)	a (Å)	K_1 (cm^{-1}/mole)
$Y_3Fe_5O_{12}$		0	0	12,376	$-29,0.10^{-3}$
0,12	30	0,05	0,16	–	–
0,22	30	0,045	0,17	–	–
0,27	30	0,05	0,16	12,390	$-30,2.10^{-3}$
0,38	30	0,11	0,32	12,410	—18,9. »
0,38	37,5	0,14	0,41	12,414	—14,5 »
0,50	37,5	0,16	0,46	12,415	–

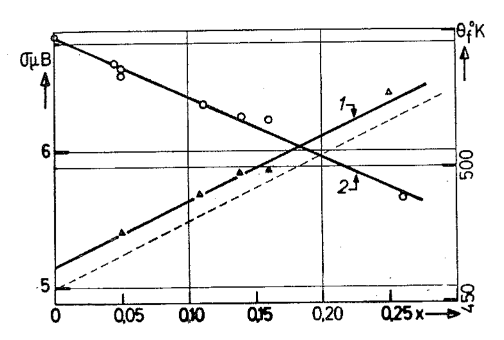
ANALYSES. — Les concentrations en tellure et en calcium dans les cristaux de chaque lot ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence X, en utilisant des échantillons de référence polycristallins préparés par frittage. Les résultats ont été contrôlés par quelques dosages à la microsonde de Castaing; ils montrent que le rapport Ca/Te = 3 prévu par la formule est vérifié, ce qui confirme l'état hexavalent du tellure dans ces grenats. Les analyses ont révélé, par ailleurs, la présence de faibles quantités de platine et de plomb dans les cristaux.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Nous avons déterminé les valeurs du paramètre a (Å) de la maille cristalline des grenats en utilisant les raies en retour de diagrammes de diffraction Debye-Scherrer. Le paramètre a augmente en fonction de x, résultat qui s'explique par la valeur du rapport Ca/Te = 3 : l'effet de dilatation dû à la substitution de Y^{3+} (rayon d'ion 0,92 Å) par Ca^{2+} (r = 0,99 Å), l'emporte sur l'effet de contraction dû au remplacement de Fe^{3+} (r = 0,64 Å) par Te^{6+} (r = 0,56 Å) ([10]).

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — La constante d'anisotropie magnétocristalline du premier ordre K_1 a été calculée au moyen des équations de Kittel à partir de mesures de résonance magnétique, effectuées à 77 K par la technique de transmission en cavité, à la fréquence de 9 000 MHz, sur des échantillons sphériques polis de 0,5 mm de diamètre, orientés par diffraction X suivant l'axe [110]. La constante K_1 diminue en valeur absolue quand la concentration x en tellure augmente, ce qui, en appliquant à notre cas les règles théoriques de Yosida et Tachiki ([11]) établies pour un modèle mono-ionique, indique que le tellure se substitue au fer en position octaédrique.

Les moments magnétiques à saturation σ (μ_B) des divers échantillons ont été mesurés à température ambiante, et à celles de l'azote et de l'hydrogène liquides, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (méthode Foner). Le moment à saturation augmente en fonction de x (*fig.*), ce qui est conforme à l'hypothèse d'une substitution de Fe^{3+} par Te^{6+} dans le sous-réseau octaédrique. En effet, l'aimantation à saturation au zéro absolu de la molécule de grenat d'yttrium $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$ est donnée par la formule $\sigma_0 = 3J_d - 2J_a$, dans laquelle J_d et J_a désignent respectivement les aimantations des ions

Fe^{3+} placés dans les sous-réseaux des sites tétraédriques (*d*) et octaédriques (*a*), couplés antiparallèlement ([12]). En admettant que Te^{6+}, de moment nul, remplace le fer dans les sites octaédriques, cette formule devient $\sigma_0 = 3\,J_d-(2-x)\,J_a$, et en attribuant $5\,\mu_B$ à l'ion Fe^{3+} dans les deux sites, on obtient la relation linéaire : $\sigma_0\,(\mu_B) = 5\,(1+x)$. On voit sur la figure que les points expérimentaux à la température de l'hydrogène liquide se placent effectivement sur une droite dont la pente est sensiblement égale à la valeur



Variations des propriétés magnétiques en fonction de la teneur *x* en tellure substitué.
Courbe 1 : Moment à saturation 20 K.
» 2 : Température de Curie.

théorique. Le faible décalage observé peut être attribué soit à un léger écart par défaut dans les dosages de tellure, soit à la présence d'ions Pt^{4+} et Pb^{2+} s'introduisant dans le cristaux par substitution couplée, comme Te^{6+} et Ca^{2+}.

La variation de la température de Curie θ_f (K) en fonction de *x* est représentée par la courbe 2 de la figure; la décroissance régulière de cette température quand *x* augmente est due à la diminution des interactions entre ions Fe^{3+} des sites (*a*) et (*d*), par suite de leur remplacement par des ions Te^{6+} non magnétiques.

Cette étude montre que dans le grenat d'yttrium $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$, il est possible de substituer aux ions fer des ions hexavalents tels que Te^{6+}, malgré la différence élevée de valence entre ces éléments. D'après nos résultats, le tellure se localise préférentiellement sur les sites octaédriques, entraînant ainsi des modifications notables des propriétés magnétiques. Les limites de substitution atteintes : 0,25 Te et 0,75 Ca par molécule de $Y_3Fe_5O_{12}$, présentent par ailleurs l'avantage pratique de permettre une économie substantielle d'yttrium (25 %). Nous poursuivons l'étude de cette nouvelle classe de dérivés de substitution des grenats ferrimagnétiques de terres rares en préparant des composés analogues dans la série des lanthanides, et en expérimentant d'autres types de substitutions couplées.

M. Louis Touron a effectué les mesures magnétiques sur magnétomètre « Foner », et M. Claude Bahezre (Laboratoire de Physique des Matériaux, C. N. R. S., Bellevue) a analysé les cristaux à la microsonde de Castaing.

(*) Séance du 1er octobre 1973.
(1) Nous représentons par Yt l'yttrium ou un lanthanide du groupe yttrique.

(2) L. Néel, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.
(3) S. Geller, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 30 S.

(4) S. GELLER et coll., *Ibid.*, 35, 1954, p. 570.
(5) H. M. KASPER, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 765.
(6) H. M. KASPER, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1000.
(7) B. V. MILL, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 191, nº 1, 1970, p. 86.
(8) Dans cette formule, A désigne l'un des ions Na^+, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Y^{3+}, Ln^{3+} (Ln = lanthanide) et B = Li^+, Zn^{2+}, Co^{2+} ou Al^{3+}.
(9) H. MAKRAM, L. TOURON et J. LORIERS, *J. Cryst. Growth*, 3-4, 1968, p. 452.
(10) Les valeurs des rayons d'ion utilisées ici sont celles de L. Pauling.
(11) K. YOSHIDA et M. TACHIKI, *Prog. Theor. Phys. Japan*, 17, 1957, p. 331.
(12) G. VILLERS, R. PAUTHENET et J. LORIERS, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 382.

C. N. R. S.,
Laboratoire de Recherche sur les Terres rares,
Laboratoire du Magnétisme,
92190 *Meudon-Bellevue*.

CHIMIE MINÉRALE. – *Déformation octaédrique par effet Jahn-Teller dans le système* $t\,Mn_3O_4$, $(1-t)\,Zn_2SnO_4$. Note (*) de MM. **Marc Noguès** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la solution solide $t\,Mn_3O_4$, $(1-t)\,Zn_2SnO_4$ a mis en évidence un domaine de phases à structure quadratique type haussmanite pour $0,52 \leq t \leq 1$. Les mesures cristallographiques placent du manganèse et du zinc en position tétraédrique et montrent qu'il existe une relation directe entre la déformation de l'octaèdre d'oxygène et la distorsion cristalline.

Nous avons complété nos précédents travaux sur les oxydes mixtes contenant du manganèse dans l'état d'oxydation + 3 [(1), (2)] par l'étude du système Mn_3O_4-Zn_2SnO_4.

La synthèse des composés a été réalisée en plaçant chaque mélange de Mn_3O_4 et Zn_2SnO_4, pris en proportions calculées, en tube de platine mis dans une ampoule de silice scellée sous vide. Les échantillons subissent, vers 1 100°C, plusieurs recuits, suivis d'une trempe à la température ambiante, de broyages et de contrôles aux rayons X, jusqu'à obtenir des phases bien cristallisées et exemptes des constituants de départ. Dans le tableau I, nous présentons la composition, la durée du traitement thermique et les phases apparues.

TABLEAU I

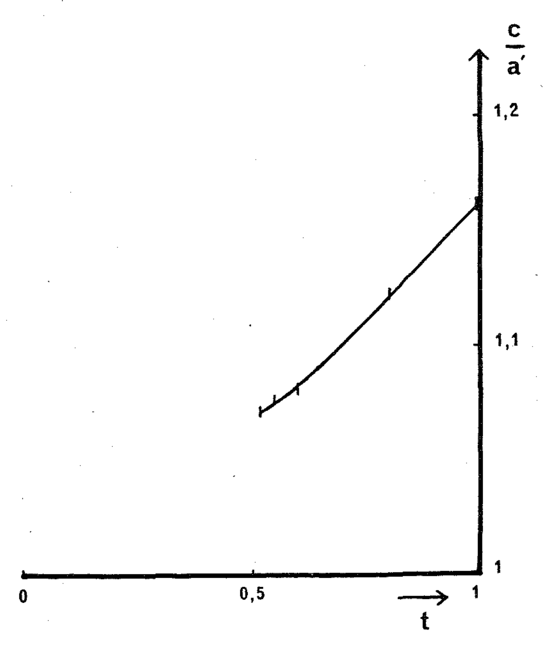
% en moles de Mn_3O_4	Durée des recuits (jours)	Structure des phases observées
80	10	Quadratique
60	16	»
55	16	»
52	15	»
50	15	Domaine biphasé
45	8	Spinelle-haussmanite
40	7	Cubique
30	4	»

L'étude cristallographique a porté uniquement sur les composés monophasés. Les valeurs des paramètres de maille sont reportées dans le tableau II.

TABLEAU II

% en moles de Mn_3O_4	a_c ou $a_1 = \sqrt[3]{a_q'^2\, c_q}$ (Å)	$a_q' = a_q\sqrt{2}$ (Å)	c_q (Å)	c_q/a_q'
80	8,586	8,256	9,285	1,124
60	8,605	8,382	9,067	1,081
55	8,606	8,393	9,047	1,078
52	8,603	8,400	9,021	1,074
40	8,613	–	–	1
30	8,629	–	–	1
Précision	±0,004	±0,004	±0,005	±0,002

La figure donne la variation de la distorsion cristalline c/a' (avec $a' = a\sqrt{2}$) en fonction de la composition t; elle montre clairement que ce rapport tend vers une limite différente de 1; le passage de la structure cubique spinelle vers la structure quadratique haussmanite est donc discontinue, tout comme nous l'avons constaté dans les systèmes



Variation de la distorsion cristalline en fonction de la composition.

$ZnMn_2O_4$-Zn_2SnO_4 [1] et Mn_3O_4-Mn_2SnO_4 [2], bien que du point de vue cristallographique le groupe d'espace $I\,4_1/a\,m\,d$, qui caractérise Mn_3O_4, soit un sous-groupe de $F\,d\,3\,m$ caractérisant la maille spinelle. La limite du rapport c/a', observée dans le domaine biphasé, vaut 1,055; elle diffère sensiblement de celles obtenues dans les deux autres systèmes : 1,04 et 1,03.

Le tableau III présente les résultats d'une étude détaillée de la structure cristalline de deux échantillons, l'un appartenant au domaine cubique, $t = 0{,}30$, l'autre au domaine quadratique, $t = 0{,}80$.

TABLEAU III

% en moles de Mn_3O_4		80	30	Précision
Distribution		(A)	(B)	
x_{Fd3m} ou	$x_{I4_1/amd}$	0,232	0,382	±0,002
	$z_{I4_1/amd}$	0,382		
$(Me—O)_4$ (Å)		$1{,}98_5$	$1{,}97_6$	±0,02
$[Me—O]_6^C$ ou	$\beta_1 = [Me—O]_6^Q$	$1{,}99_0$	$2{,}09_8$	±0,02
	$\beta_2 = [Me—O]_6^Q$	$2{,}25_6$		
β_2/β_1		1,13		±0,01

(A) 4 $(Mn^{2+}_{0,60}Zn^{2+}_{0,40})$, 8 $[Mn^{2+}_{0,10}Mn^{3+}_{0,80}Sn^{IV}_{0,10}]\ O_{16}$.
(B) 8 $(Mn_{0,30}Zn_{0,70})$, 16 $[Mn^{3+}_{0,30}Zn^{2+}_{0,35}Sn^{IV}_{0,35}]\ O_{32}$.

L'examen des résultats montre que le rapport c/a' est sensiblement égal au rapport des deux distances octaédriques 2/1 dans la structure quadratique, traduisant ainsi l'influence directe de la déformation de l'octaèdre d'oxygène sur la distorsion cristalline par effet Jahn-Teller coopératif (3). Nos mesures d'intensités placent dans tous les cas l'étain en position octaédrique; les facteurs de diffusion du manganèse et du zinc sont assez proches et les taux d'ions obtenus en coordinence 4 sont peu précis, mais indiquent une présence notable de manganèse; pour $t = 0{,}80$, la totalité du zinc est en position tétraédrique; par contre, pour $t = 0{,}30$, il y a compétition entre le zinc et le manganèse à occuper ce site. Ce résultat peut surprendre car, en effet, tous les spinelles $ZnMe_2O_4$ sont directs, il y a cependant compatibilité entre ces résultats et les mesures de susceptibilité paramagnétique : ces composés présentent tous des propriétés ferrimagnétiques, ce qui traduit la présence du manganèse dans les deux sous-réseaux.

Les constantes de Curie observées sont en bon accord avec des ions Mn^{3+} dans un état de spin fort : $t_{2g}^3\, e_g^1$, compatible avec un effet Jahn-Teller (3). L'étude magnétique sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) M. Noguès et P. Poix, *Ann. Chim.*, 7, 1972, p. 301-314.
(2) M. Noguès et P. Poix, *J. Solid State Chem.* (à paraître).
(3) H. A. Jahn et E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 161, 1937, p. 220.

Équipe de Recherche n° 83 du C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Université de Paris XI,
Centre Scientifique d'Orsay,
91400 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence des hydrogénosulfates d'aluminium et de gallium et de leurs hexahydrates.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Michel Drache**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont préparé et isolé les hydrogénosulfates d'aluminium et de gallium. Ceux-ci sont isotypes et leur spectre de diffraction X est donné. Par hydratation ménagée en phase vapeur, il a été possible d'obtenir leurs hexahydrates respectifs, étudiés par diffractométrie X. La dégradation thermique des hexahydrates conduit par élimination d'eau aux hydrogénosulfates anhydres.

L'étude des propriétés des chlorosulfates de métaux du groupe III B, $Al(SO_3Cl)_3$ et $Ga(SO_3Cl)_3$ précédemment synthétisés ([1]), a été entreprise. Les réactions de substitutions sur les groupements chlorosulfuryle devaient permettre de confirmer que nous avons bien affaire à des chlorosulfates.

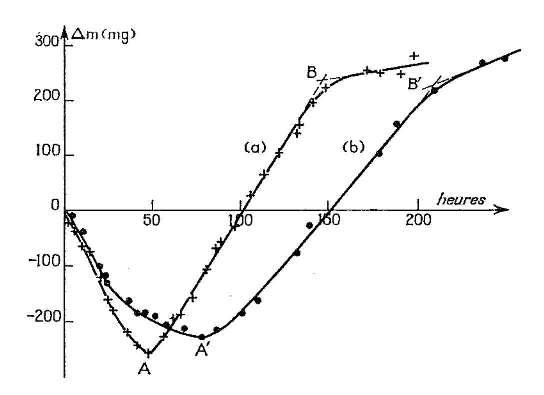


Fig. 1. — Hydrolyse ménagée de $Ga(SO_3Cl)_3$ (courbe *a*) et $Al(SO_3Cl)_3$ (courbe *b*).

En particulier la substitution par hydrolyse ménagée suivant

(I) $$SO_3Cl^- + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HCl,$$

observée pour $Mn(SO_3Cl)_2$ ([2]), laissait prévoir la formation d'hydrogénosulfates III B selon le schéma général

(II) $$M_{IIIB}(SO_3Cl)_3 + 3\,H_2O \rightarrow M_{IIIB}(HSO_4)_3 + 3\,HCl.$$

La littérature est très discrète quant à l'existence de tels composés. Le sel d'aluminium formulé $Al_2(SO_4)_3$, $3\,H_2SO_4$ apparaît dans des études de catalyse de réactions organiques ([3]). Il ne semble pas avoir été obtenu dans le système $Al_2(SO_4)_3$-H_2SO_4-H_2O ([4]) où, par contre, son hexahydrate ($Al_2(SO_4)_3$, $3\,H_2SO_4$, $12\,H_2O$) est mentionné alors que l'hémiheptahydrate ($Al_2(SO_4)_3$, $3\,H_2SO_4$, $7\,H_2O$) indiqué dans un brevet ([5]) n'y figure pas. Aucune information relative au sel de gallium n'a été relevée.

L'étude de l'hydrolyse ménagée de $Al(SO_3Cl)_3$ et $Ga(SO_3Cl)_3$ a été entreprise et les variations de masse en fonction du temps ont été relevées pour chacun des chlorosulfates.

Avec Ga $(SO_3Cl)_3$ (*fig.* 1, courbe *a*), on observe, sous une tension de vapeur d'eau maximale de 18 mm de mercure, une diminution régulière de la masse de l'échantillon. La diminution de masse observée en A (53,5 mg/mmole dans le cas présent), qui correspond à la substitution des trois chlores par trois hydroxyles suivant le schéma (II), est d'autant plus proche de la valeur attendue (55,5 mg/mmole) que l'on opère avec une tension de vapeur d'eau faible et à partir d'une masse de produit faible.

Pour observer avec Al $(SO_3Cl)_3$ les phénomènes équivalents, il est nécessaire de diminuer la tension de vapeur d'eau et, si elle est fixée à 6 mm de mercure, nous obtenons (*fig.* 1, courbe *b*) un comportement en tous points analogue à celui du sel de gallium.

Quel que soit le sel utilisé, HCl a été mis en évidence par spectrométrie infrarouge dans la phase gaz. Les dosages des produits en A et A' confirment le schéma de la réaction (II) avec formation de Ga $(HSO_4)_3$ ou Al $(HSO_4)_3$.

Les clichés de diffraction X de ces produits sur lesquels n'apparaissent ni les raies du chlorosulfate de départ, ni celles du sulfate correspondant, montrent la formation de composés nouveaux [tableau, *d* (Å); I/I_0 (%) pour les vingt raies les plus intenses]. Al $(HSO_4)_3$ et Ga $(HSO_4)_3$ apparaissent comme des produits isotypes.

TABLEAU

Diffractogrammes X *de* Al $(HSO_4)_3$ *et* Ga $(HSO_4)_3$ *et de leurs hexahydrates* [*d* (Å) *et* I/I_0 (%) *des vingt raies les plus intenses*].

Al $(HSO_4)_3$		Ga $(HSO_4)_3$		Al $(HSO_4)_3$ 6 H_2O		Ga $(HSO_4)_3$ 6 H_2O	
d (Å)	I/I_0 (%)	*d* (Å)	I/I_0 (%)	*d* (Å)	I/I_0 (%)	*d* (Å)	I/I_0 (%)
7,76	65	7,76	85	9,06	80	9,205	100
3,98	10	3,98	25	4,67	50	4,67	75
3,83	40	–	–	4,28	100	4,16	50
3,32	100	3,32	100	4,04	80	4,00	55
2,98	10	3,08	10	3,74	25	3,49	40
2,56	20	2,60	20	3,67	70	3,26	90
2,34	35	2,35	35	3,49	35	3,06	60
2,24	20	2,26	15	3,27	50	2,72	25
2,00	15	2,02	20	3,05	85	2,61	50
1,91	10	1,92	15	2,89	35	2,54	35
–	–	1,89	20	2,65	10	2,37	35
1,86	15	1,88	20	2,54	65	2,30	55
1,76	10	1,74	10	2,47	15	2,26	55
1,66	10	1,67	15	2,41	15	2,07	55
1,53	10	1,53	10	2,31	35	2,03	35
1,48	20	1,50	15	1,89	10	2,00	50
1,46	10	1,49	25	1,86	15	1,75	30
1,35	20	1,36	30			1,73	40
1,33	10	1,33	15			1,53	40
1,29	10	1,30	15			1,44	25
1,24	5	1,25	20				

Au-delà de la formation de l'hydrogénosulfate, on observe sur la courbe d'hydrolyse une augmentation presque linéaire de la masse de l'échantillon due à une fixation d'eau par l'hydrogénosulfate. Après fixation d'une certaine quantité d'eau on a une diminution

brusque de la cinétique de la réaction. L'ordonnée de la brisure B (ou B') observée sur la courbe permet de déterminer le nombre de moles d'eau fixées [5,80 par mole Ga $(HSO_4)_3$ et 5,82 par mole Al $(HSO_4)_3$], correspondant à la formation d'un hexahydrate M $(HSO_4)_3$, 6 H_2O (M = Ga ou Al), qui, au-delà de B (ou B'), se mouille visiblement.

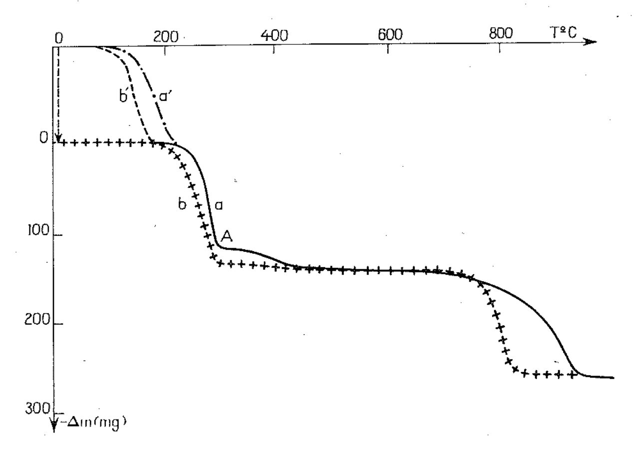


Fig. 2. — Thermogrammes de Al $(HSO_4)_3$ et Ga $(HSO_4)_3$ (courbes *a* et *b*) et de leurs hexahydrates (courbes *a'* et *b'*).

L'analyse des produits en B et B' (dosages des éléments et bilans pondéraux) confirment les formulations des composés obtenus suivant la réaction générale

(III) $$M_{IIIB}(HSO_4)_3 + 6\,H_2\dot{O} \rightarrow M_{IIIB}(HSO_4)_3, 6\,H_2O.$$

Les clichés de diffraction X différents de ceux des $M_{IIIB}(HSO_4)_3$ et des sulfates correspondants [tableau, *d* (Å) et I/I_0 (%)] caractérisent pour la première fois semble-t-il ces composés qui, contrairement aux hydrogénosulfates de départ, ne sont pas isotypes.

Sur les clichés des produits prélevés entre A et B ou A' et B' n'apparaissent que les raies de l'hydrogénosulfate et de l'hexahydrate correspondant, ce qui semble exclure l'existence d'hydrates inférieurs. Par contre les mesures de tension de vapeur effectuées sur les hexahydrates font soupçonner un sel hydraté intermédiaire dans le cas du gallium que les conditions d'hydratation précédentes (P_{H_2O} = 18 mm de mercure) ne permettent pas d'obtenir. Des essais complémentaires sont nécessaires pour préciser ce point.

Dans la suite de ce travail nous avons entrepris la caractérisation de nos produits. L'étude des spectres infrarouges dans la gamme 1500-250 cm^{-1} montre que les fréquences de vibration : 1130, 1040, 890, 680, 585 et 465 cm^{-1} pour Al $(HSO_4)_3$; 1105, 1010, 885, 660, 575 et 445 cm^{-1} pour Ga $(HSO_4)_3$ sont en accord, à quelques glissements près, avec les fréquences citées dans la bibliographie pour HSO_4^- [6] et confirme les formulations hydrogénosulfates de nos produits. L'étude par spectrométrie Raman n'a pu être jusqu'à présent réalisée en raison de l'importante fluorescence des échantillons.

Les décompositions thermiques de Al $(HSO_4)_3$ et Ga $(HSO_4)_3$ ont été étudiées en régime dynamique de chauffe de 150°C/h. L'allure générale du thermogramme est la même pour les deux composés, stables respectivement jusque 220 et 200°C environ (*fig.* 2, courbes *a* et *b*). La décomposition qui débute alors conduit au sulfate correspondant, caractérisé par

dosages et diffractométrie X. Notons que, en A sur le thermogramme, le sulfate d'aluminium qui apparaît seul sur le diffractogramme X contient encore H_2SO_4 en faible quantité. Les réactions globales de dégradation s'écrivent :

(IV) $$2\,Al(HSO_4)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SO_4,$$

(V) $$2\,Ga(HSO_4)_3 \rightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SO_4.$$

Les thermogrammes de $Al(HSO_4)_3$, 6 H_2O et $Ga(HSO_4)_3$, 6 H_2O (régime dynamique de 150°/h) présentent une première perte de 108 mg correspondant exactement au départ de l'eau d'hydratation (*fig.* 2, courbes *a'* et *b'*). Les courbes observées ensuite, qui sont celles des hydrogénosulfates, indiquent que la fixation de l'eau d'hydratation selon (III) est réversible.

En conclusion ce travail nous a permis d'isoler les composés $Al(HSO_4)_3$ et son hexahydrate signalés dans la bibliographie ainsi que $Ga(HSO_4)_3$ et son hexahydrate inconnus semble-t-il. Tous, cristallisés, ont été étudiés par diffractométrie X. $Al(HSO_4)_3$ et $Ga(HSO_4)_3$ apparaissent comme deux composés isotypes que les résultats de l'étude par spectrométrie infrarouge nous font considérer comme hydrogénosulfates. Le passage des hydrogénosulfates aux hexahydrates est réversible.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) B. Vandorpe, M. Drache et B. Dubois, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1076.
(2) G. Palavit, *Thèse* 3e *cycle*, Lille, 1971.
(3) Joginder Lal et J. E. Mc Grath, *J. Polymer. Sc.*, Pt. A, 2 (8), 1964, p. 3369-3386.
(4) Jack L. Henry et G. Brook King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1142-1144.
(5) Badische Anilin et Soda Fabrik, *Akt. Ger. Ger.*, 946, 849, Aug. 9, 1956.
(6) P. Dhamelincourt, G. Palavit et S. Noël, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 2849-2852.

Université des Sciences et techniques
de Lille,
Laboratoire
de Chimie minérale III,
C. 11, B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution de l'aluminium au chrome dans le chromite de fer bivalent.* Note (*) de MM. **Fernand Chassagneux** et **Abel Rousset**, présentée par M. Georges Champetier.

La substitution dans l'oxyde $FeCr_2O_4$ des ions Cr^{3+} par les ions Al^{3+} réalisée à 700°C conduit à des phases spinelles en grains de quelques centaines d'angströms. A cette température, la miscibilité est complète entre le chromite et l'aluminate de fer (II). L'étude cristallographique effectuée sur des échantillons recuits à 1100°C sous vide montre que les ions Al^{3+} se placent essentiellement en sites octaédriques.

INTRODUCTION. — Le chromite de fer (II) $FeCr_2O_4$ et l'aluminate de fer (II) $FeAl_2O_4$ cristallisent dans le système cubique du type spinelle (groupe d'espace F *d* 3 *m*) ([1]). Si la distribution des cations dans les sites cristallographiques de la phase $FeCr_2O_4$ est pratiquement immuable en raison de la grande affinité des ions Cr^{3+} pour les sites octaédriques ([2]), celle de la phase $FeAl_2O_4$ dépend fortement des conditions de préparation [([3]), ([4])]. Par ailleurs, il est admis que le taux d'occupation des sites tétraédriques par les ions Al^{3+} est d'autant plus faible que la température de préparation est plus basse ([3]). En l'absence de données cristallographiques sur le système $FeCr_2O_4$-$FeAl_2O_4$ et dans le but de vérifier si une lacune de miscibilité existait au-dessous de 1000°C ([5]) nous avons étudié la substitution de l'aluminium au chrome dans $FeCr_2O_4$.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les échantillons ont été préparés selon une méthode de basse température déjà préconisée pour l'obtention des ferrichromites et des ferrialuminates de fer (II) en grains fins [([6]), ([7])]. Cette méthode consiste à traiter vers 700°C, en atmosphère oxydoréductrice des oxydes mixtes très réactifs provenant de la décomposition à l'air de complexes oxaliques.

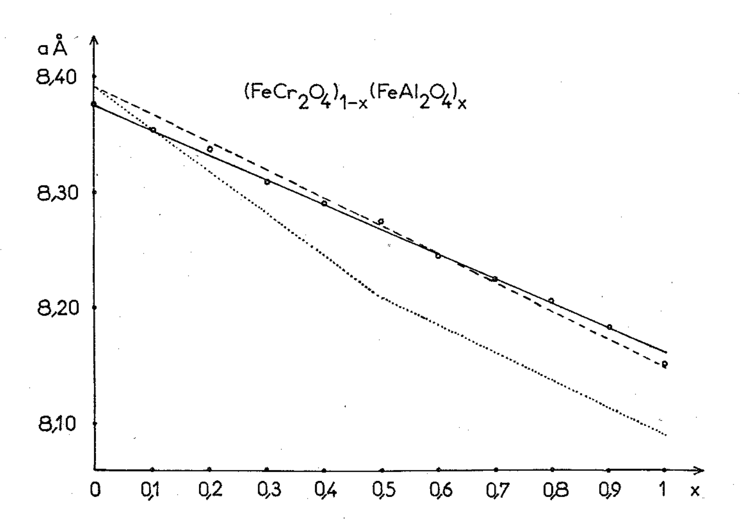
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES. — Les phases obtenues cristallisent dans le système cubique du type spinelle. Les cristallites ont une dimension moyenne de l'ordre de 300 Å et le paramètre cristallin diminue régulièrement avec la teneur en aluminium, passant de 8,38 Å pour $FeCr_2O_4$ à 8,16 Å pour $FeAl_2O_4$.

Des recuits en ampoules scellées sous vide, effectués à 1100°C pendant des temps compris entre 2 et 24 h permettent de contrôler, par analyse radiocristallographique, la pureté des échantillons. La concordance des paramètres cristallins entre les produits obtenus avant et après traitement sous vide ainsi que l'absence de phases rhomboédriques permettent de conclure à une miscibilité totale entre $FeCr_2O_4$ et $FeAl_2O_4$ dès 700°C.

Les traitements thermiques à 1100°C provoquent également une augmentation importante de la dimension moyenne des cristallites (2 000-3 000 Å) et rendent possible une détermination très précise de l'évolution du paramètre cristallin *a* en fonction de la composition. La courbe de la figure qui reproduit cette évolution a été obtenue à partir d'échantillons recuits 24 h à 1100°C sous vide ayant subi une trempe à l'air. Les valeurs expérimentales se placent sur une courbe très voisine de celle qui peut être calculée par la méthode de Poix ([8]) en faisant l'hypothèse d'une occupation totale des sites octaédriques par les

ions trivalents. En revanche, la présence des ions Al^{3+} en sites tétraédriques conduit à des valeurs calculées du paramètre cristallin nettement inférieures à celles observées, sauf dans la région très riche en chromite où l'ambiguité subsiste.

La détermination du taux d'inversion λ ainsi que celle du paramètre de position de l'oxygène *u* ont été effectuées à partir des mesures d'intensité des raies de diffraction [([9]), ([10]), ([11])]. Dans le cas présent, connaissant *a priori* la position des ions Cr^{3+} en sites



Variation des paramètres cristallins des solutions solides $(FeCr_2O_4)_{1-x}(FeAl_2O_4)_x$.
——— déterminée expérimentalement;
- - - - calculée dans le cas d'une substitution des ions Al^{3+} en sites octaédriques;
...... calculée dans le cas d'une substitution des ions Al^{3+} en sites tétraédriques.

octaédriques, il sera possible de déterminer λ à partir des seules données radiocristallographiques puisque la formule générale donnant la répartition dans le spinelle s'écrira :

$$Fe^{2+}_{1-2\lambda}Al^{3+}_{2\lambda}[Al^{3+}_{2(x-\lambda)}Fe^{2+}_{2\lambda}Cr^{3+}_{2(1-x)}]O^{2-}_4,$$

avec

$$0 \leqq x \leqq 1 \quad \text{et} \quad \begin{cases} 0 \leqq \lambda \leqq x & \text{pour } 0 \leqq x \leqq 0,5, \\ 0 \leqq \lambda < 0,5 & \text{pour } 0,5 < x \leqq 1. \end{cases}$$

Cependant, les limites de variations de λ devenant extrêmement resserrées dans le cas des phases très riches en chromite de fer (II), il devient impossible d'effectuer, pour cette région, les déterminations avec une précision suffisante.

Les résultats des mesures d'intensité, effectuées par comptage sur des échantillons préparés à 1100°C ont été traités sur ordinateur « I. B. M. 1130 » à l'aide d'un programme de calcul élaboré par Eynard et Chassagneux permettant de faire varier simultanément λ et *u* et de comparer les facteurs de structure calculés et observés. Nous indiquons dans le tableau, les valeurs obtenues ainsi que le facteur de confiance R qui leur est associé :

$$R = \frac{\sum \left| |F|_{calc} - |F|_{obs} \right|}{\sum |F|_{obs}}.$$

TABLEAU

Taux de substitution x dans $(FeCr_{2(1-x)}Al_{2x})O_4$	λ	u	R
0	0	0,386 ± 0,001 (12)	
0,30	0,03 ± 0,01	0,387 ± 0,002	0,052
0,50	0,00 ± 0,01	0,389 ± 0,002	0,039
0,70	0,00 ± 0,01	0,389 ± 0,002	0,021
0,90	0,01 ± 0,01	0,387 ± 0,002	0,025
1,00	0,05 ± 0,02	0,389 ± 0,002	0,039

Ces résultats, en accord avec ceux déduits précédemment de l'évolution des paramètres cristallins, confirment la présence de la majeure partie des ions Al^{3+} en sites octaédriques. Les valeurs très faibles de λ mais élevées de u traduisent en effet le caractère normal des spinelles que nous avons préparés. L'aluminate de fer (II) présente cependant un certain degré d'inversion mais ce dernier est faible comparativement à ceux observés dans des études antérieures [(3), (4)]. Nous pensons que ce taux d'inversion peut être encore diminué en préparant les échantillons à des températures inférieures à 1100°C, comme le permet notre méthode.

CONCLUSIONS. — Contrairement aux résultats signalés antérieurement (5), nous n'avons trouvé aucune lacune de miscibilité entre 700 et 1100°C pour les solutions solides entre le chromite et l'aluminate de fer (II). Dans les conditions où nous avons opéré, la substitution des ions Cr^{3+} par les ions Al^{3+} se fait d'une façon continue sur les sites octaédriques du spinelle, le taux d'inversion restant extrêmement faible sauf pour $FeAl_2O_4$.

Nous publierons ultérieurement l'ensemble des données relatives à la préparation, aux études morphologiques, cristallographiques et de réactivité des phases en grains fins.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) E. J. W. VERWEY et E. L. HEILMANN, *J. Chem. Phys.*, 15, n° 4, 1947, p. 174.
(2) D. S. MC LURE, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 311.
(3) W. L. ROTH, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 507.
(4) C. M. YAGNIK et H. B. MATHUR, *J. Phys.*, C (*Proc. Phys. Soc.*), 2, n° 1, 1968, p. 469.
(5) V. CREMER, *N. Jb. Miner. Abh.*, 111, n° 2, 1969, p. 184.
(6) A. ROUSSET, J. PÂRIS et P. GERMI, *Ann. Chim.*, 7, 1972, p. 57.
(7) A. ROUSSET et J. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1972, p. 3729.
(8) P. POIX, *Liaisons interatomiques et propriétés physiques des composés minéraux*, SEDES, Paris, 1968, p. 82 et *J. Geomagn. Geoelec.*, 23, nos 3, 4, 1971, p. 255.
(9) E. F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
(10) M. HUBER, *Thèse*, Paris, 1958.
(11) P. POIX, *Thèse*, Paris, 1963.
(12) G. SHIRANE, D. E. COX et S. J. PICKART, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 3, 1964, p. 954.

Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Les systèmes* $RbF-YbF_3$ *et* $TlF-YbF_3$. Note (*) de MM. **Alain Védrine, René Boutonnet** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes $RbF-YbF_3$ et $TlF-YbF_3$ met en évidence l'existence de sept composés nouveaux : Rb_3YbF_6, Tl_3YbF_6, Rb_2YbF_5, $RbYb_2F_7$, $TlYb_2F_7$, $RbYb_3F_{10}$ et $TlYb_3F_{10}$.

Nous avons étudié les systèmes $RbF-YbF_3$ et $TlF-YbF_3$, le premier par voie solide et par analyse thermique différentielle, le second dans l'état solide seulement, en raison de la volatilité des mélanges mis en jeu. Sept composés ont pu être mis en évidence : Rb_3YbF_6 et Tl_3YbF_6, Rb_2YbF_5, $RbYb_2F_7$ et $TlYb_2F_7$, $RbYb_3F_{10}$ et $TlYb_3F_{10}$.

Les composés Rb_3YbF_6 et Tl_3YbF_6 sont obtenus en chauffant des mélanges 3 RbF-1 YbF_3 et 3 TlF-1 YbF_3 pendant 12 h en tubes d'or ou de nickel scellés aux températures respectives de 700 à 250°C. Rb_3YbF_6 est à fusion congruente (θ_F = 1085°C) et présente une transformation polymorphique à 184°C. N'ayant pu stabiliser la forme haute température par trempe, nous ne donnons dans le tableau I que le diffractogramme de rayons X (radiation K_{α_1} du cuivre) de la forme basse température. Nous n'avons relevé aucune isotypie, ni avec la structure elpasolite, ni avec la structure cryolithe. Le spectre de diffraction X de Tl_3YbF_6 (tableau I), différent de celui de la phase au rubidium, s'apparente à celui du composé Tl_3YF_6 α préparé par J. Chassaing et D. Bizot ([1]).

TABLEAU I

Rb_3YbF_6 « basse température »				Tl_3YbF_6 « basse température »			
d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
5,36	16	2,095	5	3,80	7	1,940	7
4,75	6	2,086	5	3,36	53	1,919	7
4,67	9	2,057	3	3,14	100	1,889	24
4,55	2	1,978	6	2,961	13	1,805	7
3,59	4	1,902	48	2,784	4	1,779	11
3,30	63	1,878	22	2,688	7	1,718	3
3,27	100	1,758	5	2,560	2	1,676	6
2,820	7	1,656	9	2,510	2	1,574	6
2,763	5	1,584	5	2,373	20	1,568	6
2,593	3	1,570	4	2,349	4	1,496	2
2,564	2	1,551	7	2,103	11	1,478	2
2,440	11	1,480	11				
2,389	5	1,447	6				
2,347	38	1,434	4				
2,285	17	1,422	4				
2,143	6	1,410	2				
2,212	7	1,368	1				

Le chauffage d'un mélange 2 RbF-1 YbF_3 à 170°C pendant 40 h conduit au composé Rb_2YbF_5 qui se décompose dans l'état solide à 180°C selon le schéma réactionnel

$$Rb_2YbF_5 \rightarrow Rb_3YbF_6\,\alpha + RbYb_2F_7\,\alpha.$$

Le spectre de poudre de ce composé (tableau II) ne révèle aucune isotypie.

TABLEAU II

Rb_2YbF_5

d	I	d	I	d	I	d	I
6,65	2	3,001	14	2,141	7	1,809	3
5,92	30	2,921	4	2,115	6	1,787	3
5,70	13	2,832	12	2,087	5	1,775	7
5,06	12	2,723	3	2,034	19	1,762	11
4,45	2	2,616	10	2,005	2	1,724	11
4,38	3	2,535	3	1,965	7	1,702	3
3,88	3	2,478	7	1,952	16	1,694	4
3,76	17	2,454	26	1,925	17	1,670	6
3,645	16	2,396	7	1,912	19	1,648	24
3,432	59	2,359	20	1,875	36	1,621	11
3,309	98	2,311	7	1,857	38	1,607	6
3,218	33	2,294	41	1,843	20	1,539	6
3,129	100	2,444	23	1,831	15	1,552	8
3,110	89	2,176	10				

La préparation des fluorures doubles $RbYb_2F_7$ et $TlYb_2F_7$ s'effectue par réaction dans l'état solide à la température de 600°C maintenue pendant 15 h. $RbYb_2F_7$ est à fusion congruente (θ_F = 1 111°C) et présente une transformation polymorphique à 654°C. Seule la forme basse température (α) a pu être obtenue à la température ambiante. $RbYb_2F_7$ α et $TlYb_2F_7$ sont isotypes de KEr_2F_7 β dont le groupe d'espace est P n a 2_1 (2). Les paramètres de maille, les masses volumiques et le nombre de groupements formulaires de ces deux composés sont regroupés dans le tableau III.

TABLEAU III

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ_{calc}	ρ_{exp}	Z
$RbYb_2F_7$	$11{,}9_8$	$13{,}3_7$	$7{,}76_0$	6,03	5,97	8
$TlYb_2F_7$	$12{,}0_2$	$13{,}4_2$	$7{,}79_6$	7,21	7,17	8

Les composés $RbYb_3F_{10}$ et $TlYb_3F_{10}$ présentent l'un et l'autre une transformation polymorphique aux températures respectives de 825 et 790°C. Les formes « basse température » (α) sont obtenues par voie solide en chauffant des mélanges 1 MF-3 YbF_3 à 700°C pour M = Rb et 600°C pour M = Tl, les formes « haute température » (β) pouvant être préparées à 850 et 800°C. Signalons que la phase $RbYb_3F_{10}$ β se décompose par réaction péritectique à 1 088°C. $RbYb_3F_{10}$ α et $TlYb_3F_{10}$ α sont isotypes de KYb_3F_{10} β dont le groupe d'espace est C m c m ou C m c 2_1 (3). Nous donnons dans le tableau IV leurs caractéristiques cristallographiques.

TABLEAU IV

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ρ_{calc}	ρ_{exp}	Z
$RbYb_3F_{10}$ α	$8{,}13_0$	$14{,}0_5$	$13{,}2_7$	6,96	6,92	8
$TlYb_3F_{10}$ α	$8{,}16_0$	$14{,}0_7$	$13{,}3_0$	$7{,}94_5$	7,91	8

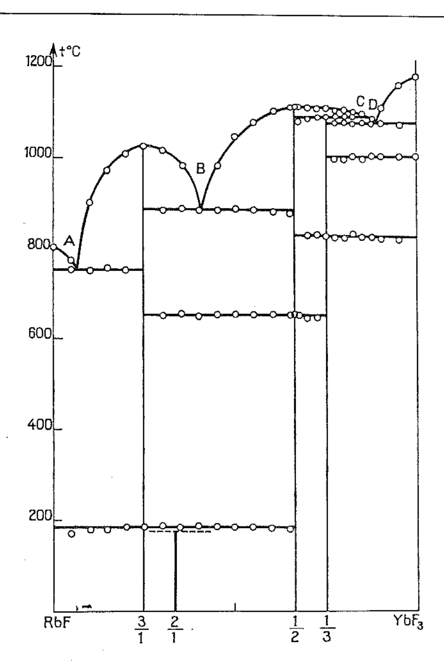
Les diffractogrammes de rayons X de $RbYb_3F_{10}$ β et $TlYb_3F_{10}$ β (tableau V) ne font apparaître aucune isotypie.

TABLEAU V

$RbYb_3F_{10}$ « haute température »				$TlYb_3F_{10}$ « haute température »			
d	I	d	I	d	I	d	I
8,15	2	2,048	8	8,18	3	1,880	27
6,65	6	2,020	24	6,21	3	1,851	6
6,36	3	1,966	7	5,16	1	1,830	6
6,26	4	1,943	36	4,28	24	1,815	27
5,22	6	1,913	13	3,78	32	1,792	22
5,16	26	1,894	10	3,60	25	1,764	7
4,34	45	1,879	31	3,47	100	1,730	12
4,28	45	1,844	8	3,34	46	1,702	1
4,06	2	1,821	22	3,29	62	1,663	3
3,78	17	1,814	58	2,994	2	1,618	1
3,49	22	1,794	18	2,943	17	1,601	3
3,46	100	1,768	16	2,838	6	1,589	3
3,32	48	1,726	19	2,691	8	1,572	1
3,31	54	1,702	2	2,632	3	1,542	2
2,998	3	1,677	3	2,592	2	1,522	4
2,943	15	1,668	6	2,506	24	1,491	2
2,829	4	1,663	5	2,365	1	1,475	10
2,680	41	1,652	3	2,286	14	1,467	7
2,624	12	1,631	2	2,222	5	1,436	11
2,592	6	1,595	20	2,204	22	1,397	1
2,502	15	1,589	7	2,162	7	1,367	2
2,365	1	1,570	7	2,133	23	1,341	8
2,287	15	1,546	4	2,099	2	1,321	2
2,277	22	1,538	5	2,056	3	1,311	3
2,199	24	1,527	7	2,026	15	1,306	2
2,182	18	1,489	6	1,970	3	1,287	3
2,168	5	1,471	16	1,950	25	1,255	4
2,132	29	1,466	22	1,914	11	1,250	4
2,096	20	1,434	16				
2,088	20						

TABLEAU VI

Moles YbF_3 (%)	Température de fusion (°C)	
0	800	RbF
6	755	Eutectique A
25	1 085	Rb_3YbF_6
41	885	Eutectique B
66,6	1 111	$RbYb_2F_7$
75	1 088 (déc.)	$RbYb_3F_{10}$ β
86	1 088	Péritectique C
88,7	1 075	Eutectique D
100	1 175	YbF_3



Le diagramme d'équilibre solide-liquide RbF-YbF_3 (*fig*) a été établi par analyse thermique différentielle à partir des courbes d'échauffement. Le tableau VI rassemble les principales caractéristiques de ce diagramme.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) J. Chassaing et D. Bizot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 679.

(2) S. Aleonard, M. Labeau, Y. Lefur et M. F. Gorius, *Mat. Res. Bull.*, 8, n° 6, 1973, p. 605.

(3) M. Labeau, *Thèse* 3e *cycle*, Grenoble, 1973.

Laboratoire de Chimie minérale III,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Clermont-Ferrand,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Mécanismes d'hydrolyse du bromoaluminate de sodium. Mise en évidence et caractérisation de son hexahydrate.* Note (*) de MM. **Bernard Dubois** et **Bernard Vandorpe**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse du bromoaluminate de sodium s'effectue, en fonction de la température, selon deux mécanismes différents. Le mécanisme « basse température » correspond à la formation de l'hexahydrate $NaAlBr_4$, 6 H_2O dont le cliché de diffraction X est donné. L'intervention de ces mécanismes permet d'expliquer les phénomènes parasites observés dans l'étude de la thermolyse du bromoaluminate.

Dans une Note précédente ([1]) relative aux synthèses et caractérisations des bromoaluminates alcalins $MAlBr_4$ (M = Li, Na et K) nous avons proposé comme schéma de leur dégradation par chauffage la réaction

$$\text{(I)} \qquad MAlBr_4 \rightarrow MBr + AlBr_3.$$

Une remarque avait été faite sur une réaction parasite due à l'hydrolyse partielle du produit avec formation de HBr et accompagnée d'un effet endothermique dont l'amplitude dépend de la tension de vapeur d'eau qui règne dans l'enceinte. Les résultats obtenus dans l'étude de l'hydrolyse ménagée du bromoaluminate de sodium, entreprise en vue de préciser le mécanisme de l'intervention de l'eau, permettent maintenant d'interpréter les phénomènes observés, que la dégradation thermique soit conduite en milieu rigoureusement anhydre (courbe A) ou non (courbe B) (*fig.* 1).

L'appareillage utilisé pour effectuer l'hydrolyse est constitué principalement d'un saturateur H_2O-H_2SO_4 permettant d'imposer la tension de vapeur d'eau, suivi d'un réacteur que deux robinets permettent d'isoler de l'extérieur. Un agitateur permet l'homogénéisation et le broyage sans perte de produit. Les variations de masse de l'échantillon sont suivies sur une balance de précision, les pesées étant effectuées APRÈS BALAYAGE du réacteur à l'azote sec.

D'une manière générale, pour les essais qui suivent, la présence de HBr dans la phase gaz a été vérifiée par spectrométrie infrarouge; les bilans analytiques des solides, caractérisés par diffraction X le cas échéant, sont bons et la quantité d'eau fixée est calculée à partir du déficit pondéral et vérifiée sur la courbe de fixation d'eau.

A température ambiante, selon la tension de vapeur d'eau, le débit du gaz vecteur et la fréquence d'agitation du solide déposé sur la plaque de verre frittée, on observe l'allure de la courbe (*a*) et (*b*) (*fig.* 2). Jusqu'en H la variation de masse due au départ de HBr est compensée partiellement par la fixation d'eau. La perte faible en HBr et l'apparition sur le cliché de diffraction X du produit des raies (intensité très faible) de NaBr qui s'ajoutent à celles de $NaAlBr_4$, laisse penser que la synthèse de l'hydrate s'accompagne d'une réaction parasite. Après H, aucun des éléments (brome en particulier) n'est plus éliminé, seule reste la fixation d'eau jusqu'à un rapport molaire $z = H_2O/NaAlBr_4 \# 6$ atteint en K. Le produit reste sec et pulvérulent, même en atmosphère humide, avec augmentation de volume initial (doublement approximatif). Si après avoir atteint $z = 6$, on continue à faire passer la vapeur d'eau, le produit se mouille, l'eau

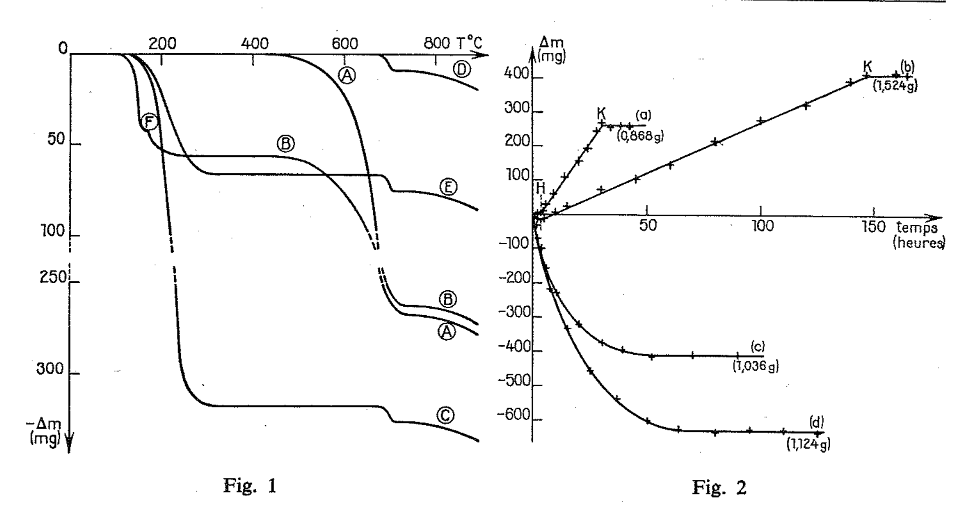


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes ramenées à une mmole de $NaAlBr_4$ de départ. Thermolyses à 150°C/h de $NaAlBr_4$: sous azote sec (A), sous tension aqueuse de 11,8 mm de mercure (B). Thermolyses du résidu obtenu par hydrolyse à 20°C (C), à 120°C (D), à 80° C (E).

Fig. 2. — Courbes d'hydrolyse de $NaAlBr_4$ à 20°C (*a*) et (*b*), à 80°C, à 120°C (*d*)

excédentaire ($z > 6$) étant éliminée très facilement par le balayage à l'azote sec avant la pesée. La valeur $z = 6$, apparaît comme un maximum et indique la formation d'un hydrate suivant la réaction

$$\text{(II)} \qquad NaAlBr_4 + 6\,H_2O \rightarrow NaAlBr_4,\, 6\,H_2O.$$

Au cours de la fixation d'eau, les raies caractéristiques de ce composé (tableau : *d* et $I/I_0 \geqq 10$) se développent sur le cliché de diffraction X alors que celles de $NaAlBr_4$ disparaissent progressivement pour ne plus être décelées à partir de $z = 5,8$, ce qui semble exclure, dans les conditions opératoires retenues, la formation d'hydrate inférieur à $NaAlBr_4$, 6 H_2O.

Tableau

d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
6,75.......	25	3,38.......	100	2,38.......	40	1,86.......	17,5
4,05.......	10	3,29.......	27,5	2,24.......	17,5	1,79.......	17,5
3,89.......	37,5	2,97.......	67,5	2,21.......	17,5	1,71.......	22,5
3,74.......	65	2,62.......	12,5	2,13.......	32,5	1,68.......	12,5
3,50.......	25	2,55.......	15	2,10.......	55	1,33.......	17,5
3,40.......	95	2,51.......	15	1,88.......	20	1,22.......	22,5

La courbe (C) de la figure 1 montre le comportement thermique de l'hydrate. Celui-ci est stable jusque 130°C. Le résidu obtenu à l'issu de la première perte est constitué de NaBr et AlO (OH) et la phase gaz de HBr et H_2O. La réaction de dégradation s'écrit :

$$\text{(III)} \qquad NaAlBr_4,\, 6\,H_2O \rightarrow NaBr + AlO(OH) + 3\,HBr + 4\,H_2O$$

et aux températures supérieures nous observons les transformations attendues pour le résidu :

(IV) $$2\,AlO(OH) \rightarrow \gamma\,Al_2O_3+H_2O \text{ vers } 680°C$$

et à partir de 800°C la sublimation de NaBr.

La formation de l'hydrate ne peut être qu'un mécanisme de basse température, la réaction (II) étant pour cette raison appelée hydrolyse « basse température »; aussi nous a-t-il semblé intéressant d'étudier l'action de l'eau à des températures plus élevées.

A 120°C l'hydrolyse conduit, avec départ de HBr et sans formation d'hydrate, à NaBr et AlO (OH), ce que confirment les dosages, les clichés de diffraction X, la courbe (D) (*fig.* 1) du comportement thermique du résidu et la courbe d'hydrolyse (*d*) (*fig.* 2) qui ne montre qu'une perte de masse limitée à celle attendue pour la réaction totale

(V) $$NaAlBr_4+2\,H_2O \rightarrow NaBr+AlO(OH)+3\,HBr$$

qui constitue donc une deuxième réaction d'hydrolyse (« haute température »).

Il convient de remarquer que la formation de l'hydrate connu $AlBr_3$, 6 H_2O ne s'observe pas et que celle de AlOBr, très réactif avec l'eau (2) est à envisager comme étape intermédiaire possible puisqu'elle conduit à AlO (OH), que nous obtenons.

La dualité de ces deux mécanismes dépendant de la température permet d'interpréter les phénomènes observés pour toutes hydrolyses isothermes aux températures comprises entre l'ambiante et 120°C. La courbe (*c*) (*fig.* 2) d'hydrolyse à 80°C montre une perte de masse de 146,7 mg par mmole de $NaAlBr_4$ initiale et l'analyse du produit recueilli en fin d'essai permet de retrouver dans son intégralité tout l'aluminium et l'alcalin et donne le rapport Br/Al = 1,64 qui indique que (II) est intervenu pour 21 % et (V) pour 79 %. Pour une mmole de $NaAlBr_4$, le déficit pondéral de 22,25 mg correspond à $(22{,}25/18)\times(100/21) = 5{,}9$ mmoles de H_2O soit approximativement les six attendues. La perte calculée, due au mécanisme (V), serait de 144,5 mg pour 146,7 mg observés. Le comportement thermique du résidu (courbe E) (*fig.* 1) permet de retrouver pour la décomposition de l'hexahydrate, une perte de 67 mg au lieu de 66 mg calculés. Les valeurs expérimentales sont donc en excellent accord avec les valeurs théoriques calculées.

L'existence de ces deux schémas explique aussi les réactions parasites qui interviennent tant dans l'étude de l'HYDROLYSE PROPREMENT DITE que dans celle de la THERMOLYSE du bromoaluminate.

Même à température ambiante, le mécanisme « haute température » peut intervenir, mais de façon mineure devant celui de formation de l'hydrate $NaAlBr_4$, 6 H_2O; cette intervention n'est toutefois sensible que pendant la période d'initiation. Ceci explique la perte de masse jusqu'en H, la fixation ne compensant que partiellement le départ de HBr. L'intervention du mécanisme (V), variable selon les conditions opératoires, est pour tous les essais que nous avons effectués, inférieure à 5 %.

En ce qui concerne la thermolyse de $NaAlBr_4$, l'un et l'autre des mécanismes d'hydrolyse expliquent, aux températures correspondantes, les phénomènes parasites : départ de HBr vers 120°C et formation d'alumine retrouvée en fin d'essai par déshydratation de AlO (OH). La perte d'eau correspondant à cette déshydratation selon (IV) se confond avec le départ de $AlBr_3$ provenant de la dégradation de $NaAlBr_4$ (I). Sur la courbe (B) (thermolyse

de $NaAlBr_4$, *tension aqueuse de* 11,8 *mm de mercure*, régime dynamique de chauffe de 150°C/h), le point anguleux F montre bien la concurrence de ces mécanismes. Il est possible de chiffrer l'intervention de chacun des mécanismes d'hydrolyse à la réaction parasite dans le cas présent 18 % pour le mécanisme « basse température » et 82 % pour le mécanisme « haute température », l'hydrolyse, compte-tenu de l'importante tension de vapeur d'eau imposée, affectant environ 20 % de $NaAlBr_4$, le reste se dégradant selon le schéma (I) proposé.

En conclusion, en ce qui concerne l'hydrolyse de $NaAlBr_4$ proprement dite, nous retiendrons la dualité des deux mécanismes dépendant de la température et dont l'un, mécanisme « basse température », conduit à l'hexahydrate $NaAlBr_4, 6\,H_2O$ caractérisé par son comportement thermique et son cliché de diffraction X. Le mécanisme « haute température » intervient comme réaction parasite dans la formation de l'hexahydrate. Quelle que soit la tension de vapeur d'eau, les deux mécanismes interviennent concurentiellement comme réaction parasite dans la thermolyse de $NaAlBr_4$ et permettent d'interpréter l'ensemble des phénomènes observés.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) B. Vandorpe et B. Dubois, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 487.
(2) Rouxel, *Thèse*, Bordeaux, 1961.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Chimie minérale III. C. 11,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation d'un oxynitrure de germanium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Labbe** et **Michel Billy**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un oxynitrure de germanium inédit Ge_2N_2O, isotype de l'oxynitrure Si_2N_2O, a été isolé par action de l'ammoniac sur le dioxyde GeO_2 au-delà de 850°C. Sa maille orthorhombique a pour paramètres : $a = 9{,}314 \pm 0{,}005$ Å, $b = 5{,}756 \pm 0{,}005$ Å, $c = 5{,}100 \pm 0{,}005$ Å.

La littérature [1] mentionne l'existence d'un oxynitrure de germanium, de structure type rutile et de composition présumée $Ge_6N_2O_9$, qui s'obtiendrait par réaction du système GeO_2 (type quartz α)/Ge_3N_4 pendant 100 h à 975°C sous azote. Dans ces conditions toutefois, on trouve que le nitrure de germanium se dissocie spontanément [2] et que la

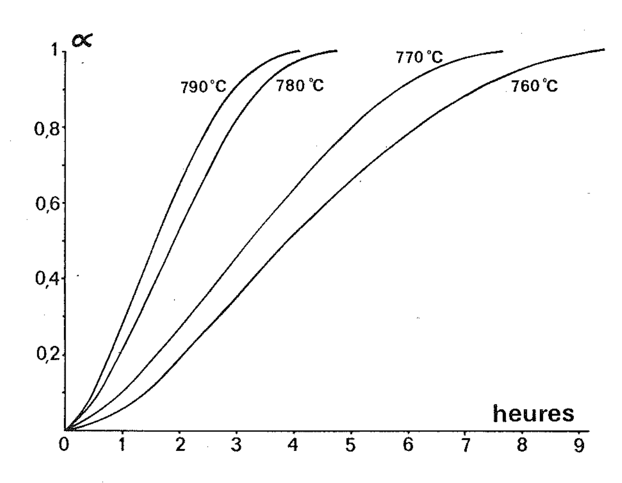


Fig. 1. — Nitruration isotherme de l'oxyde GeO_2 en courant d'ammoniac (débit : 15 l/h).

phase type rutile s'identifie à l'oxyde GeO_2. N'ayant pu obtenir la formation d'un oxynitrure à partir de mélanges GeO_2/Ge chauffés en atmosphère d'azote, comme dans le cas du système homologue avec le silicium [3], nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur le dioxyde GeO_2,

Nos essais ont porté sur le dioxyde pulvérulent (quartz α) traité en courant d'ammoniac (débit : 15 l/h) à température donnée. La réaction, suivie par thermogravimétrie, débute au-dessus de 740°C (*fig.* 1); elle conduit pour un degré d'avancement $\alpha = 1$ à la formation presque exclusive de la variété β du nitrure de germanium Ge_3N_4 suivant l'équation

$$3\,GeO_2 + 4\,NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6\,H_2O,$$

ce qui confirme les observations d'auteurs antérieurs [4], mais contraste avec la formation de la phase α obtenue par nitruration directe du germanium [5].

L'allure sigmoïde des courbes cinétiques témoigne d'un processus limitant de germination que nous devons attribuer à une réduction du dioxyde par l'hydrogène de l'ammoniac et à la germination du germanium dans la matrice GeO_2. On montre en effet (*fig.* 2) que la réaction du système GeO_2/H_2 est elle-même autocatalytique et suit un

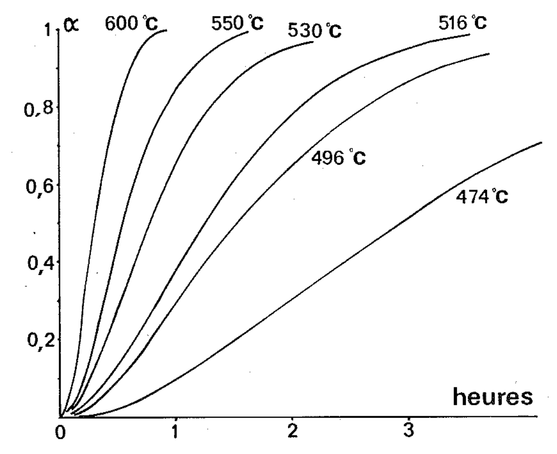


Fig. 2. — Réduction du dioxyde de germanium par l'hydrogène.

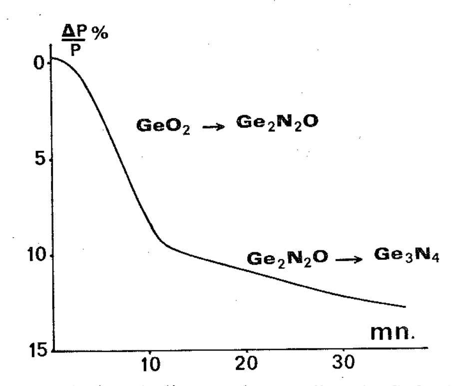


Fig. 3. — Action de l'ammoniac sur l'oxyde GeO_2 à 860°C.

processus de germination en chaîne de type Prout et Tompkins, l'énergie d'activation liée à ce processus étant de 25 kcal/mole.

La formation du nitrure étant associée à un processus de réduction/nitruration, nous avons cherché à éviter la formation secondaire du nitrure Ge_3N_4 en opérant à température suffisante (> 860°C) pour que ce dernier soit instable ([2]). Le thermogramme obtenu en atmosphère statique d'ammoniac (*fig.* 3) montre alors que la réaction évolue en deux temps, le changement de pente de la courbe cinétique correspondant à une perte de poids de 9,6 %. A la première étape de la réaction est associée par ailleurs la formation d'une phase nouvelle qui conduit au nitrure Ge_3N_4 dans un second temps.

Cette phase intermédiaire que nous avons isolée est une poudre blanche dont la composition pondérale (%) :

$$Ge = 79,0; \qquad N = 13,9; \qquad O = 7,1 \text{ (par différence)}$$

TABLEAU I

Diagramme de poudre (CuK_α) *de l'oxynitrure* Ge_2N_2O

h k l	d_{obs} (Å)	I	d_{calc} (Å)	*h k l*	d_{obs} (Å)	I	d_{calc} (Å)
1 1 0.......	4,90	F	4,896	4 2 1.......	1,706	tf	1,7059
2 0 0.......	4,66	TF	4,6568	5 1 1.......	1,674	f	1,6740
1 1 1.......	3,531	TF	3,5320	3 3 0.......	1,635	m	1,6320
0 2 0.......	2,879	f	2,8778	1 1 3.......	1,606	f	1,6059
3 1 0.......	2,733	F	2,7324	6 0 0.......	1,552	f	1,5523
0 0 2.......	2,550	TF	2,5500	1 3 2.......	1,513	tf	1,5127
0 2 1.......	2,506	TF	2,5063	0 2 3.......	1,464	f	1,4637
3 1 1.......	2,409	TF	2,4085	3 1 3.......	1,445	m	1,4434
1 1 2.......	2,262	tf	2,2616	2 3 2.......	1,396	tf	1,3964
2 0 2.......	2,237	f	2,2366	3 3 2.......	1,375	m	1,3748
2 2 1.......	2,207	m	2,2070	2 4 0.......	1,375	m	1,3748
0 2 2.......	1,909	tf	1,9085	5 3 0.......	1,336	f	1,3364
1 3 0.......	1,879	f	1,8791	6 0 2.......	1,326	f	1,3259
3 1 2.......	1,864	f	1,8643	6 2 1.......	1,320	f	1,3197
5 1 0.......	1,772	tf	1,7792	0 0 4.......	1,275	tf	1,2750
4 0 2.......	1,719	f	1,7194	0 4 2.......	1,253	tf	1,2531
				5 1 3.......	1,227	f	1,2268

TABLEAU II

Paramètres comparés de Si_2N_2O et Ge_2N_2O

	Ge_2N_2O	Si_2N_2O
a........................	9,314 ± 0,005 Å	8,843 ± 0,005 Å
b........................	5,756 ± 0,005	5,473 ± 0,005
c........................	5,100 ± 0,005	4,835 ± 0,005
V........................	273 Å^3	234 Å^3

et les rapports molaires N/Ge = 0,91 ou O/Ge = 0,41 répondent sensiblement à la formule de l'oxynitrure de germanium Ge_2N_2O. De plus, la perte de poids observée (9,6 %) correspond bien à la valeur calculée sur la base de la transformation :

$$2\,GeO_2 + 2\,NH_3 \rightarrow Ge_2N_2O + 3\,H_2O.$$

L'examen du diagramme de poudre (CuK_α) de cet oxynitrure permet d'envisager une isotypie avec l'oxynitrure de silicium Si_2N_2O dont la structure a été définie par Idrestedt et Brosset ([6]). L'ensemble des raies peut être indexé sur la base d'une maille orthorhombique (*cf.* tableau I) de paramètres

$$a = 9{,}314 \pm 0{,}05\ \text{Å}, \qquad b = 5{,}756 \pm 0{,}005\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 5{,}100 \pm 0{,}005\ \text{Å}$$

que nous avons comparés à ceux de l'oxynitrure de silicium dans le tableau II. La densité mesurée par pycnométrie sous vide, 4,30, est en accord avec la densité calculée sur la base de quatre unités formulaires Ge_2N_2O par maille.

L'indexation du spectre de poudre et les règles d'existence observées pour les diverses réflexions permettent d'envisager trois groupes spatiaux possibles : $C\,m\,c\,m\,(D_{2h}^{17})$, $C\,m\,c\,2_1\,(C_{2v}^{12})$ et $C\,m\,c\,2\,(C_{2v}^{16})$. L'étude structurale est actuellement en cours.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) J. C. Gilles, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 2, 1965, p. 237.
(2) M. Billy et J. C. Labbe, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 813.
(3) P. Goursat, P. Lortholary et M. Billy, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 8, 1971, p. 149.
(4) P. Popper et S. N. Ruddlesden, *Nature*, 179, 1957, p. 1129.
(5) J. C. Labbe, F. Duchez et M. Billy, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1750.
(6) I. Idrestedt et C. Brosset, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1879.

Laboratoire de Chimie minérale
et de Cinétique hétérogène,
Université de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87000 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation structurale de quelques phases de formule* $A_2M_2O_5F_2$ (A = Na *ou* Ag, M = Nb *ou* Ta). Note (*) de MM. **Jean Pierre Chaminade, Marcus Vlasse, Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes A^I-M^V-O-F a permis de mettre en évidence de nouvelles phases de formulation $A_2M_2O_5F_2$: $Na_2Ta_2O_5F_2$ qui comporte deux variétés allotropiques, $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et $Ag_2Ta_2O_5F_2$. L'obtention de monocristaux a permis de préciser la symétrie et le groupe spatial des phases $Na_2Ta_2O_5F_2$ de haute température, $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et $Ag_2Ta_2O_5F_2$.

Dans le cadre de l'étude des systèmes pseudoquaternaires A^I-M^V-O-F entreprise au laboratoire [(1) à (4)] nous avons isolé trois nouveaux composés de formule $A_2M_2O_5F_2$: $Na_2Ta_2O_5F_2$, $Ag_2Nb_2O_5F_2$, $Ag_2Ta_2O_5F_2$.

Une phase homologue de formulation $Na_5Nb_2O_5F_2$ avait été précédemment signalée par S. Andersson (5). Cet auteur l'indexait dans le système monoclinique avec les paramètres : a = 12,91 Å, b = 7,45 Å, c = 18,24 Å, $\beta \simeq 90°$. Il proposait le groupe spatial C 2/c ou C *c* et signalait que son spectre X présentait des similitudes avec celui des phases pyrochlore.

LE COMPOSÉ $Na_2Ta_2O_5F_2$. — Nous avons préparé $Na_2Ta_2O_5F_2$ à partir d'un mélange stœchiométrique de NaF et de Ta_2O_5 en tube scellé d'or, à des températures comprises entre 700 et 950°C. $Na_2Ta_2O_5F_2$ comporte deux variétés allotropiques, la variété basse température (I) se transforme irréversiblement en une variété haute température (II) vers 780°C.

Nous n'avons pu obtenir de monocristaux de la phase I; son spectre X présente toutefois une certaine analogie avec ceux des autres phases $A_2M_2O_5F_2$ préparées, comme le montre la figure. Nous avons pu l'indexer dans le système monoclinique, la règle d'extinction ($h\,k\,l$: $h+k \neq 2$ n) implique les groupes spatiaux C 2, C *m* ou C 2/m. Les données cristallographiques relatives à $Na_2Ta_2O_5F_2$ (I) sont rassemblées au tableau I.

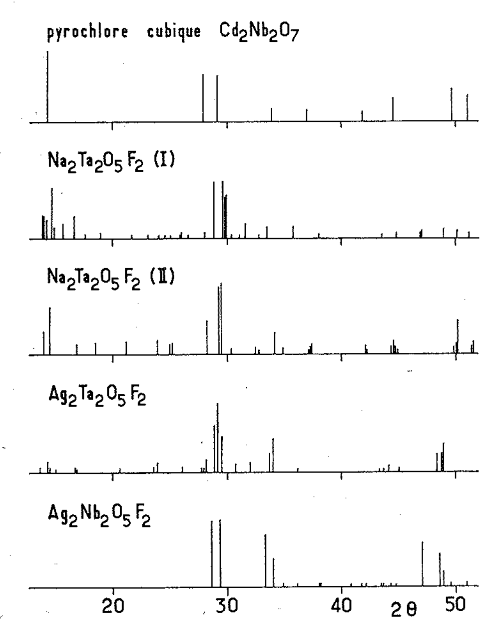
TABLEAU I

	$Na_2Ta_2O_5F_2$ (I)	$Na_2Ta_2O_5F_2$ (II)
Symétrie	Monocl.	Monocl.
Groupe d'espace	C 2 C *m* ou C 2/*m*	C *m* C 2 ou C 2/*m*
Paramètres	a = 12,89 ± 0,03 Å	a = 12,771 ± 0,005 Å
	b = 7,42 ± 0,01 Å	b = 7,428 ± 0,004 Å
	c = 25,12 ± 0,05 Å	c = 12,860 ± 0,005 Å
	β = 105,0 ± 0,1°	β = 108,79 ± 0,05°
Z	16	8
d_{exp} (± 0,03)	5,79	6,02
d_{calc}	6,019	6,048

L'obtention à 950°C d'un monocristal de $Na_2Ta_2O_5F_2$ de la forme II a permis une étude cristallographique sur goniomètre de précession de Buerger. L'examen approfondi des clichés obtenus révèle l'existence de quelques taches de très faible intensité qui nous amène

à abandonner les groupes spatiaux C *c* ou C 2/*c* précédemment annoncés [2] pour ne retenir que les groupes C 2, C *m* ou C 2/*m*. Une étude structurale complète de cette phase est en cours. Ses caractères cristallographiques figurent au tableau I.

LES PHASES $Ag_2M_2O_5F_2$ (M = Nb, Ta). — L'analogie fréquente des systèmes relatifs au sodium et à l'argent nous a amenés à étudier la possibilité d'existence des phases $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et $Ag_2Ta_2O_5F_2$.



Comparaison des spectres X d'un pyrochlore cubique $Cd_2Nb_2O_7$ et des phases $Na_2Ta_2O_5F_2$ (I) et (II), $Ag_2Ta_2O_5F_2$ et $Ag_2Nb_2O_5F_2$.

Comme la réaction de synthèse :

$$Ag_2O + 2\,MO_2F \rightarrow Ag_2M_2O_5F_2$$

fait appel à l'oxyde Ag_2O, peu stable, nous avons effectué la réaction à 650°C sous pression d'oxygène de 3 *kb* [6]. Un refroidissement lent a permis d'obtenir des monocristaux des deux phases. Transparents l'un et l'autre ceux-ci possèdent une faible coloration grise dans le cas de $Ag_2Ta_2O_5F_2$ et ocre pâle dans le cas $Ag_2Nb_2O_5F_2$.

Les données cristallographiques relatives à $Ag_2Nb_2O_5F_2$ et $Ag_2Ta_2O_5F_2$, groupées au tableau II, ont été déterminées sur monocristal à l'aide des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg dans le cas de $Ag_2Ta_2O_5F_2$ et des diagrammes sur goniomètre de précession de Buerger pour $Ag_2Nb_2O_5F_2$.

DISCUSSION. — La composition, les groupes d'espace, les paramètres cristallins et les intensités des divers spectres X observés suggèrent que toutes les phases $A_2M_2O_5F_2$ étudiées possèdent des structures dérivant de celle du pyrochlore. Nous avons rassemblé à la figure les spectres X relatifs à ces diverses phases, ainsi qu'à $Cd_2Nb_2O_7$, qui est un pyrochlore cubique.

TABLEAU II

	$Ag_2Nb_2O_5F_2$	$Ag_2Ta_2O_5F_2$
Symétrie	Orthorh.	Monocl.
Groupe d'espace	Imma ou Im 2a	C 2 C*m* ou C 2/*m*
Paramètres	$a = 7,455 \pm 0,004$ Å	$a = 12,87 \pm 0,01$ Å
	$b = 10,500 \pm 0,005$ Å	$b = 7,469 \pm 0,005$ Å
	$c = 7,720 \pm 0,004$ Å	$c = 25,02 \pm 0,02$ Å
		$\beta = 98,95 + 0,10^{\circ}$
Z	4	16
d_{exp} ($\pm$ 0,03)	5,67	7,50
d_{calc}	5,71	7,77

Une étude structurale approfondie permettant de préciser la nature des distorsions s'impose donc [7].

(*) Séance du 1er octobre 1973.

[1] A. COHEN, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1969.
[2] J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 381.
[3] M. POUCHARD et J. P. CHAMINADE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1739.
[4] M. VLASSE, J. P. CHAMINADE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 117.
[5] S. ANDERSSON, *Acta Chem, Scand.*, 21, 1967, p. 1777.

[6] M. Gérard Demazeau nous a aidés pour les synthèses sous pression.
[7] La D. R. M. E. nous a aidés matériellement pour ce travail.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I.,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33405 *Talence*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclotrimérisation des aldéhydes aliphatiques catalysée par une résine échangeuse d'ions.* Note (*) de Mme **Michèle Cossu** et M. **Eugène Ucciani,** présentée par M. Georges Champetier.

La cyclotrimérisation préparative des aldéhydes aliphatiques est décrite. En remplaçant les réactifs usuels (HCl, H_2SO_4) par une résine cationique, l'« Amberlyst 15 », les aldéhydes sont convertis en trimères cycliques avec un rendement très élevé. La dépolymérisation sous vide en présence d'acide permet de récupérer jusqu'à 85 % des aldéhydes engagés dans le trimère. L'association des deux procédés décrits peut être considérée comme un moyen simple et efficace pour conserver les aldéhydes.

Depuis une vingtaine d'années, les résines échangeuses d'ions tendent à remplacer avantageusement les catalyseurs solubles acides et basiques en chimie organique préparative [(1), (2), (3)]. Ainsi pour l'aldolisation-crotonisation des aldéhydes aliphatiques **1**, les résines limitent la formation de produits lourds, et permettent d'obtenir des quantités importantes d'acroléines disubstituées **2** dans les meilleures conditions :

$$\underset{\mathbf{1}}{2\,RCH_2CHO} \xrightarrow{\text{resine}} RCH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-\overset{R}{\overset{|}{C}}HCHO \xrightarrow{-H_2O} \underset{\mathbf{2}}{RCH_2CH=\overset{R}{\overset{|}{C}}CHO}$$

Nous avons décrit récemment (4) la préparation d'une série d'acroléines homologues (de 6 à 24 carbones) à l'aide d'une résine anionique faible, l'« Amberlite I. R. 4 B ». Malgré ses performances exceptionnelles, cette résine n'est pas conçue pour des usages répétés à plus de 100°C. Aussi nous sommes nous tournés vers une résine acide, mieux adaptée à la catalyse en chimie organique, l'« Amberlyst 15 » (5). Cette résine se révèle en effet plus active et plus spécifique que les résines sulfoniques courantes (6), en raison de sa structure macroréticulaire qui la rend très poreuse, et lui confère une grande surface d'échange.

Nous avons remarqué que l'activité de l'« Amberlyst 15 » n'est pas notablement modifiée par la température. Par contre sa spécificité n'est bonne que dans un domaine très restreint de température $t_1 - t_2$:

— au-delà de t_2, il y a formation de polymères au détriment des acroléines disubstituées **2**;

— en deçà de t_1, le rendement en acroléines disubstituées est limité par la conversion rapide de l'aldéhyde en un autre composé, **3**, qui n'évolue plus : il s'agit du trimère cyclique ou trialkyl-2.4.6 trioxanne-1.3.5 :

$$3\ RCHO \xrightarrow{\text{résine}} \underset{\mathbf{3}}{\text{(trialkyl-2.4.6 trioxanne-1.3.5 : cycle O–CHR–O–CHR–O–CHR)}}$$

On sait depuis plus d'un siècle que les aldéhydes se trimérisent à froid en présence d'acides. Mais les procédés usuels qui utilisent HCl ou H_2SO_4 ne conduisent pas à des produits purs, et les rendements sont bas. Étant donné la spécificité de l'« Amberlyst 15 » pour la

catalyse de la réaction **1** → **2**, nous avons pensé retrouver la même spécificité pour la réaction **1** → **3**, à condition de modifier les conditions opératoires. Nous nous sommes attachés à préciser ces conditions, et à mettre au point la conversion quantitative et préparative des aldéhydes aliphatiques homologues en trimères cycliques correspondants.

Dans un réacteur muni d'un agitateur et placé dans un bain froid, on place une mole d'aldéhyde. Pour les termes supérieurs (au-delà du *n*-octanal) on ajoute du pentane (environ 1 l pour 200 g d'aldéhyde). Dès que la température est atteinte, on verse en une seule fois 25 g d'« Amberlyst 15 », et on lance l'agitation. Après 1 h de contact la suspension est filtrée, et éventuellement le solvant est évaporé.

TABLEAU

Cyclotrimérisation des aldéhydes par la résine « Amberlyst 15 »

1	Température (°C)	Composition (g/100 g) ([a]) **2**	**3**
n-pentanal	—10	4	84
n-hexanal	—10	12	80
n-heptanal	0	0	95
n-octanal	15	7	90
n-nonanal ([b])	0	0	95
n-décanal ([b])	0	0	95
n-undécanal ([b])	0	0	90

([a]) Le complément à 100 est de l'aldéhyde n'ayant pas réagi.
([b]) En solution dans le pentane.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. On constate que pour tous les aldéhydes, la proportion de trimères cycliques formés est très élevée. Les trimères supérieurs étant solides, il est nécessaire d'opérer en solvant (pentane) à partir du nonanal pour éviter la prise en masse. La dilution du milieu contribue de plus à diminuer la formation d'acroléines disubstituées. En l'absence de solvant, il peut se produire une élévation de température au moment où la résine entre en contact avec l'aldéhyde. La réaction évolue alors différemment. Il y a, en effet, tout lieu de penser que les deux réactions — aldolisation et trimérisation — ont un intermédiaire cationique commun qui résulte de la protonation de l'aldéhyde :

$$>C=O+H^+ \rightarrow [>C=\overset{+}{O}-H \leftrightarrow >\overset{+}{C}-O-H].$$

A basse température le carbocation est suffisamment stable pour réagir avec une molécule d'aldéhyde et amorcer la trimérisation ([7]). Si la température s'élève, le carbocation se stabilise par perte d'un proton en α et formation de l'énol. La réaction se poursuit jusqu'à l'acroléine disubstituée, *via* l'aldol ([8]).

Les caractéristiques usuelles des trimères cycliques sont connues depuis très longtemps. Nous donnons ici quelques éléments utiles pour leur identification. La présence de trimères cycliques a, en effet, été plusieurs fois signalée dans des produits de dégradation autoxydative des corps gras naturels [([9]), ([10])] :

— chromatographie sur couches minces : avec le « silicagel G » et un mélange hexane 95-éther 5 comme solvant de développement, on a les valeurs de R_f suivantes pour tous les termes étudiés : **1**, 0,50; **2**, 0,55; **3**, 0,95;

— chromatographie en phase gazeuse : dans les conditions habituelles les trimères à plus de 24 carbones ont tendance à se décomposer sur la colonne;

— spectre infrarouge (film) : doublet intense ν(C—O—C) à 1140 et 1110 cm^{-1}.

– spectre de RMN ^1H à 60 MHz (CCl_4) : triplet (3 H) $\delta = 4{,}72.10^{-6}$, dû au couplage des protons du cycle avec ceux des méthylènes adjacents;

– spectre de masse ([11]) : le pic de masse est en général très faible à 80 eV. Les pics les plus intenses sont $[M-RCO]^+$ et $[RCHOH]^+$, viennent ensuite les fragments hydrocarbures saturés.

Les trimères cycliques peuvent être obtenus purs par une simple cristallisation à basse température dans le pentane. Il nous a paru intéressant d'envisager leur dépolymérisation. Pour cela nous avons essayé d'utiliser la même résine acide dans différentes conditions, mais nous ne sommes pas parvenus au résultat escompté : l'aldéhyde se transforme en dialkylacroléine au fur et à mesure qu'il est libéré. Par distillation rapide sous vide en présence d'une trace d'acide fort (H_2SO_4, H_3PO_4) le trimère se dépolymérise en libérant au mieux 60 % d'aldéhyde. Les meilleurs résultats (environ 85 % de rendement) ont été obtenus en faisant passer dans le trimère un courant d'acide chlorhydrique gazeux sous vide et à froid, pendant quelques secondes, juste avant la distillation.

Les trimères cycliques peuvent également être convertis directement en diméthylacétals :

$$(RCHO)_3 \xrightarrow[H^+]{MeOH} 3\ RCH(OMe)_2$$

Il suffit pour celà de chauffer au reflux le trimère en solution dans un excès de méthanol (3 l/mole) pendant 2 h environ, en présence d'« Amberlyst 15 » (60 g/mole) comme source de protons : la conversion est alors quantitative.

En conclusion, la cyclotrimérisation catalysée par la résine « Amberlyst 15 » se présente comme un moyen simple et pratique pour protéger efficacement les aldéhydes aliphatiques contre l'autoxydation. Les aldéhydes peuvent être régénérés ultérieurement sans difficulté et avec une perte tolérable. Grâce à l'emploi de la résine « Amberlyst 15 » on peut même envisager d'accéder directement aux dialkylacroléines à partir des trimères.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

([1]) M. J. Astle et J. A. Zaslowsky, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 2867.

([2]) F. Helfferich, *Angew. Chem.*, 66, 1954, p. 241.

([3]) P. Mastagli et G. Durr, *Hydroxycarbonylation* (*Colloque international C. N. R. S.*. LVI, C. N. R. S., Paris, 1965, p. 65).

([4]) M. Cossu-Jouve, M. C. Savon et E. Ucciani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2429.

([5]) *Technical Bulletin*, Ion exchange department, Rohm and Haas Company, Philadelphie, 1962. La Société Minoc (67-Lauterbourg) nous a fourni la résine nécessaire à ce travail.

([6]) M. Cossu et E. Ucciani (à paraître).

([7]) C. R. Noller, *Chemistry of organic compounds*, Saunders Company, 2e éd., Philadelphie, 1957. p. 209.

([8]) R. L. Reeves, *The chemistry of the carbonyl group*, Patai éd., Interscience Publishers, 1966, p. 590.

([9]) R. J. Horvat, W. H. Mac Fadden, H. G. Lane et A. D. Shepherd, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 43, 1966, p. 350.

([10]) M. Loury et M. Forney, *Rev. franç. Corps Gras*, 16, 1959, p. 167.

([11]) Mme Charlot a obtenu les spectres de masse à l'aide d'un couplage « CG-SM Varian-Mat 111 ».

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Département de Chimie organique,
Université de Provence,
13331 *Marseille-Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse du 6 H-thiéno (2.3-b) pyrrole et de dérivés formylés.* Note (*) de MM. **Michel Farnier, Samreth Soth** et **Pierre Fonrnari,** transmise par M. Henri Normant.

Le thiéno (2,3-*b*) pyrrole peut être isolé après décarboxylation de l'acide 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrolecarboxylique-5. Par formylation, soit de l'ester éthylique de l'acide précédent, soit de l'hétérocycle lui-même, on peut obtenir trois des quatre monoaldéhydes dérivés. Une voie d'accès au dernier monoaldéhyde est proposée.

Hemetsberger ([1]) a proposé récemment une méthode assez générale qui permet de greffer un cycle pyrrolique sur un système aromatique ou hétérocyclique et il a ainsi obtenu, entre autres, le 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrolecarboxylate-5 d'éthyle, **1**. *A priori*, ce composé paraissait pouvoir être un précurseur du 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrole, l'un des systèmes possibles résultant de l'accolement d'un cycle thiophénique et d'un cycle pyrrolique.

Or, si l'obtention de systèmes orthocondensés thiophène-pyrrole a déjà fait l'objet de nombreuses recherches, seul le thiéno (3.2-*b*) pyrrole a été isolé [([2]), ([3])].

Nous avons utilisé la méthode de Hemetsberger pour accéder au thiéno (2.3-*b*) pyrrole et aux monoaldéhydes isomères :

l'hydrolyse alcaline du 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrolecarboxylate-5 d'éthyle, **1**, conduit à l'acide correspondant **2** avec un rendement voisin de 50 % par rapport au thiophène-carbaldéhyde-3 de départ. Notons que cet acide a déjà été obtenu ([4]) par une voie différente, mais le rendement n'est alors que de l'ordre de 10 % par rapport au méthyl-3 thiophène.

1 (CO2Et) —HO⊖→ 2 (CO2H) —(−CO2)→ 3 ; 2 —(SOCl2, C2H5SH)→ 4 (COSEt)

La décarboxylation de l'acide **2** (quinoléine, poudre de cuivre) donne naissance au 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrole, **3** (C_6H_5NS, F 42°C) avec un rendement de 40 %.

A priori, une autre voie d'accès à ce même composé – et également à l'aldéhyde-5 – pouvait consister à réduire, par la méthode utilisée avec succès en série pyrrolique [([5]), ([6])], un thioester dérivé de l'acide **2**. Le thioester éthylique, **4** ($C_9H_9NOS_2$, F 136°C) a été obtenu avec un rendement de 40 %; selon les quantités de catalyseur et les modalités opératoires, la réduction (nickel de Raney) du thioester **4** conduit préférentiellement :

– soit à l'éthyl-3 pyrrole; dans ce cas la réduction du groupe thioester s'accompagne d'une désulfuration : un tel type de réaction a d'ailleurs déjà été signalé ([7]);

— soit au 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrolecarbaldéhyde-5, **5**, mais avec un rendement très faible.

Ce même aldéhyde a été obtenu dans des conditions satisfaisantes par formylation du 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrole; la réaction peut se traduire par

DMF, $POCl_3$: 3 → 5 + 6 + 7

L'aldéhyde **5** (C_7H_5NOS, F 164°C) est majoritaire (90 %), sa formation est accompagnée (10 %) de celle de son isomère **6** (F 175°C) et de traces de l'aldéhyde-2, **7**.

Ce dernier aldéhyde a été préparé avec un rendement acceptable après formylation de l'ester **1** :

DMF, $POCl_3$: 1 → 8 + 9

Le formyl-2 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrolecarboxylate-5 d'éthyle, **8** ($C_{10}H_9NO_3S$, F 168°C) apparaît de façon majoritaire (95 %) et sa formation s'accompagne de celle de son isomère **9** (F 235°C), le rendement global de la réaction étant voisin de 75 %.

L'hydrolyse de **8** et **9**, suivie d'une décarboxylation des acides ainsi obtenus conduit à l'aldéhyde-2, **7** (F 119°C) et à l'aldéhyde-4, **6**, (rendements respectifs 35 et 25 %).

La structure des trois aldéhydes **5**, **6** et **7** découle, et des voies utilisées pour leur obtention, et de l'analyse de leur spectre RMN.

L'accès au 6 *H*-thiéno (2.3-*b*) pyrrolecarbaldéhyde-3, dernier des quatre aldéhydes isomères, a été envisagé à partir du thiophènedicarbaldéhyde-3.4 (tableau).

Suivant les proportions relatives des réactifs, la réaction est orientée vers une mono ou une dicondensation. Cette dernière conduit au diester **11** ($C_{14}H_{14}N_2O_4S$, F 309°C) précurseur possible d'un nouveau système polycyclique comportant deux cycles pyrroliques orthocondensés à un cycle thiophénique.

Cette étude préliminaire de la réactivité du thiéno (2.3-*b*) pyrrole nous paraît appeler les deux remarques suivantes :

— les sommets pyrroliques sont plus réactifs que les sommets thiophéniques;

— la présence, sur le sommet α pyrrolique, d'un substituant accepteur d'électrons accroît la réactivité du sommet α thiophénique.

L'étude de la réactivité du thiéno (2.3-*b*) pyrrole fait actuellement l'objet de recherches dont les résultats seront publiés ultérieurement. De plus, nous envisageons d'étendre la

TABLEAU

$N_3CH_2CO_2Et$

F 121 °C

F 140 °C

Δ

Δ

F 180 °C

11

méthode de Hemetsberger à divers aldéhydes aux fins d'obtenir d'autres systèmes hétérocycliques orthocondensés.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) H. HEMETSBERGER et D. KNITTEL, *Monatsh. Chem.*, 103, 1972, p. 194.
(2) H. R. SNYDER, L. A. CARPINO, J. F. ZACK, Jr et J. F. MILLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2556.
(3) D. S. MATTESON et H. R. SNYDER, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1500.
(4) D. R. BRITTELLI, *Diss. Abstr. Int.* B, 31, 1970, p. 578.
(5) C. E. LOADER et H. J. ANDERSON, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3879.
(6) P. FOURNARI, M. FARNIER et C. FOURNIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 283.
(7) V. I. SHEVDOV, L. B. ALTUKHOVA, Y. I. TROFIMKIM et A. N. GRINEV, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1972, p. 1577.

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
U. E. R., M. I. P. C.,
Faculté des Sciences,
boulevard Gabriel,
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la thiourée sur les gem-dicyano-époxydes : synthèse d'amino-*2 *thiazolinones*-4. Note (*) de Mme **Maryvonne Ferrey**, MM. **Albert Robert** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de la thiourée sur les époxydes gem-disubstitués par des groupements nitriles constitue une nouvelle voie d'accès aux amino-2 thiazolinones-4. Cependant, dans le cas des époxydes tétrasubstitués, la méthode décrite conduit aux α-thiocarbamoyl-α-cyano-époxydes.

L'action de la thiourée sur les oxirannes est une méthode générale de synthèse des thiirannes ([1]). Cependant, les oxirannes substitués sur le cycle par des groupements fonctionnels ont souvent une réactivité particulière qui dépend de la nature de ces substituants. Ainsi, avec les époxy-cétones ou les époxy-esters, la thiourée donne des amino-2 thiazolinones-4 [([2]), ([3])]; tandis que des thiazoles sont obtenus avec les esters glycidiques α-chlorés [([4]), ([5])]. On peut également noter l'action de la thiourée sur l'oxyde de tétracyanoéthylène, et sur l'oxyde de di-trifluorométhyldicyano-éthylène, qui conduit à un ylure de thiocarbonyle fortement stabilisé [([6]), ([7])].

Dans le cadre d'une étude concernant des hétérocycles dipôles-1.3 potentiels, il nous a semblé intéressant d'examiner le comportement des époxydes **1** vis-à-vis de la thiourée.

pXC_6H_4CH—$C(CN)_2$ (pont O)

1 X = H, Cl, CH_3O, NO_2

Les époxydes 1, préparés selon une méthode que nous avons déjà décrite ([8]), réagissent sur un excès de thiourée en milieu dioxanne-eau, et conduisent aux amino-2 aryl-5 thiazolinones-4. La réaction est réalisée à température ambiante pendant 4 à 15 h et les rendements varient de 55 à 80 % selon la nature de X.

TABLEAU

pXC_6H_4–CH——C=O ; S, N ; C–NH_2 **2**

Amino-2 aryl-5 thiazolinone-4.

X	F (°C)	Infrarouge (nujol) (cm^{-1}) ν (C=O)	ν (NH_2)	RMN δ (H_5)
H	256 (*)	1 679	3 213	5,44
Cl	280	1 677	3 230	5,36
CH_3O	247	1 683	3 250	5,48
NO_2	265	1 680	3 240	5,61

(*) Litt., F 256-257°C [([9]), ([10])]. L'hydrolyse chlorhydrique de ce composé **2** conduit bien à la phényl-5, thiazolidine dione-2.4 ([10]).

Les composés **2** peuvent présenter une tautomérie de type amino-imino, cette tautomérie a été étudiée par plusieurs auteurs, qui ont conclu que, en solution, le composé **2**, X = H existe sous une forme amino nettement prédominante [(11), (12)]. Les propriétés spectroscopiques des autres thiazolinones **2** que nous avons préparées sont analogues à celles du composé **2**, X = H. Il est, par suite, vraisemblable que les thiazolinones **2** existent en solution sous une forme amino, prépondérante.

Le schéma 1, rend compte de la formation des composés **2**. Ce schéma réactionnel est analogue à celui proposé pour décrire la réaction de la thiourée sur des esters glycidiques α-chlorés (5). Cependant, dans le cas des époxydes **1**, la présence de deux groupes partants conduit à une évolution différente des intermédiaires. Nous avons pu vérifier que l'époxyde **3**, qui ne possède plus qu'un groupe CN, conduit bien au thiazole **4**, avec élimination de HCN et d'eau (schéma 2).

L'analyse centésimale et les données spectrales confirment la structure de ce composé **4** dont le point de fusion concorde avec celui signalé dans la littérature (13).

L'action de la thiourée sur les gem-dicyano-époxydes **1** constitue une nouvelle voie d'accès aux aryl-5, amino-2 thiazolinones-4. Cette réaction ne peut cependant pas s'étendre aux gem-dicyano-époxydes tétrasubstitués.

Schéma 1

Schéma 2

Ce résultat n'est pas inattendu, puisqu'il est connu que les époxydes encombrés tels que **5**, sont difficilement ouverts par les réactifs nucléophiles ([14]). L'action de la thiourée sur les époxydes **5** conduit aux α-thiocarbamoyl-époxydes **6**.

5 $R = CH_3, C_6H_5$

6 $R = CH_3$ (F = 210°)
$R = C_6H_5$ (F = 174°)

Les données spectrales et l'analyse centésimale confirment la structure des époxydes **6**; de plus l'eau oxygénée, en milieu basique, transforme ces composés en époxydes diamides correspondants ([15]), identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques ([16]).

Nous montrerons, dans une publication ultérieure que les époxydes **1** réagissent également avec les thioamides et permettent de préparer des hydroxy-4 thiazoles que nous nous proposons d'étudier en tant que dipôles-1.3 potentiels.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) M. Sander, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 297.
(2) C. C. J. Culvenor, W. Davies, J. A. Mac Laren, P. F. Nelson et W. E. Savige, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2573.
(3) J. A. Durden, Jr. Harry, A. Stansbury, Jr. Catlette et W. H. Catlette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1943.
(4) A. Takeda, S. Wada, M. Fujii et H. Tanaka, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 43, 1970, p. 2997.
(5) A. Takeda, S. Tsuboi, S. Wada et H. Kato, *Bull. Soc. Chim. Jap.* 45, 1972, p. 1217.
(6) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3731.
(7) W. J. Linn et E. Ciganek, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2146.
(8) J. J. Pommeret et A. Robert, *Tetrahedron*, 1971, p. 2977.
(9) P. N. Rylander et E. Campaigne, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 249.
(10) H. Najer, R. Guidicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1018.
(11) H. Najer, R. Guidicelli, C. Morel et J. Menin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1022.
(12) H. Najer, J. Armand, J. Menin et N. Varonine, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1739.
(13) A. H. Cook, G. Harris et I. Heilbron, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1060.
(14) A. Robert et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 212.
(15) R. N. Hurd et G. de la Mater, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 45.
(16) A. Robert et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2537.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 389,
Université de Rennes,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Lithiation de dérivés silylés de cytosines nucléosides. Préparations de méthyl-*6 *cytidines, carboxy-*6*-cytidines, iodo-*6 *cytidines.* Note (*) de

MM. **Louis Pichat** et **Jean-Pierre Guilbert**, présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés « persilylés » de cytosines nucléosides sont lithiés par le *n*-BuLi presque exclusivement en position 6. La méthylation, la carbonatation et l'iodation des lithiens intermédiaires ont fourni des méthyl-6, carboxy-6, iodo-6-cytidines.

Nous avons dans une Note précédente ([1]) et divers Mémoires décrit la lithiation de dérivés triméthylsilylés d'uracile et thymine nucléosides ([2]) et étudié la méthylation, l'iodation, la carbonatation des lithiens intermédiaires.

Nous avons appliqué ces travaux aux cytosine nucléosides.

a : $R_1 = H$, $R_2 = OSiMe_3$; *b* : $R_1 = R_2 = H$; *c* : $R_1 = SiMe_3$, $R_2 = H$.

La silylation de la cytidine, de la désoxy-2′-cytidine et de l'arabinofurannosylcytosine par l'hexaméthyldisilazane (HMDS) et le triméthylchlorosilane (TMCS) selon ([3]) dans l'acétonitrile en présence de pyridine donne les dérivés « persilylés » (I *a*), (I *b*), (I *c*).

Ces derniers, traités par la quantité stœchiométrique d'eau dans l'acétonitrile, sont hydrolysés sélectivement en dérivés silylés : (II *a*), (II *b*), (II *c*).

La lithiation des composés persilylés (I *a*), (I *b*), (I *c*) par le *n*-BuLi à −45°C (10 mn) dans le THF, suivie de deutériolyse (D_2O) et analyse RMN des protons résiduels des positions 5 et 6 des nucléosides deutériés résultant a conduit aux résultats du tableau ci-dessous. On voit que la cytidine et la désoxycytidine silylées sont presque exclusivement lithiées sur la position 6 par échange direct H-Li, alors que cette orientation sélective, due au groupe N_4HSiMe_3, est moindre dans le cas de l'aracytidine. Par contre, la cytidine silylée uniquement sur la partie ribose (II *a*) n'est lithiée qu'avec un très faible rendement, même en présence d'un fort excès de *n*-BuLi, sur les positions 5 et 6. L'hydrolyse avec D_2O du lithien dérivé de (I *a*) constitue une méthode pratique de préparation de cytidine D-6.

Les dérivés « persilylés » lithiés (I *a*), (I *b*) (5 mmoles) traités par CH_3I (6 mmoles) à −45°C pendant 1 h 20 mn dans le THF en présence de 1,2 % de HMPT nous ont fourni après hydrolyse respectivement la méthyl-6 cytidine ([4]) avec un rendement de 33 %. Nous n'avons pas observé de N-méthylation en quantité notable. Dans les mêmes conditions l'arabinofurannosylcytosine silylée et lithiée n'a pas réagi avec CH_3I.

TABLEAU

Lithiation de TMS cytosines nucléosides « persilylés ».
Deutériolyse de lithien

TMS Nucléosides (1 mmole)	*n*-BuLi (mmoles)	% D sur positions (*) 5	6
(I *a*)	5	6	75
(I *b*)	2	0	25
	3,5	5	45
	5	5	90
(I *c*)	4	0	60
	5	30	60
(II *a*)	4	0	0
	5	0	0
	6	10	5

(*) Mesuré par RMN par intégration des protons résiduels à δ → H_5 et H_6 par la méthode du standard interne intramoléculaire sur le produit brut de réaction ([6]). Étant donné les erreurs inhérentes à ces mesures, les résultats ne sont qu'une indication du sens vers lequel évolue la lithiation.

La carbonatation des dérivés « persilylés » lithiés par un excès de CO_2 entre −45 et +20°C a fourni respectivement le carboxy-6 cytidine, la carboxy-6-désoxy-2'-cytidine, la carboxy-6 ara-cytidine avec les rendements respectifs de 73, 70 et 50 %.

L'iodation à −65°C du dérivé lithié de la TMS cytidine nous a fourni avec un rendement de 35 % la iodo-6 cytidine. A notre connaissance aucun nucléoside pyrimidinique halogéné en position 6 n'a encore été décrit et nous avons rapporté ([5]) un essai infructueux de synthèse de chloro-6 uridine. On dispose avec l'iodo-6-cytidine d'un précurseur pour la préparation non enzymatique de cytidine ^{3}H-6 et donc d'uridine ^{3}H-6 de hautes activités spécifiques par désioduration catalytique avec le tritium.

Dans les mêmes conditions expérimentales le dérivé lithié de la TMS-ara-cytidine a donné uniquement la iodo-5-ara-cytidine avec un rendement de 25 %.

Le dérivé TMS de la bromo-5-désoxy-2'-cytidine est lithié dans les conditions ci-dessus avec un rendement de 75 %, uniquement par échange Br-Li : il n'y a pas de lithiation de la position 6. Le lithien réagit à −70°C (1 h 30 mn) avec $^{14}CH_3$ I en présence de 5 % de HMPT pour fournir avec un rendement de 30 % par rapport à $^{14}CH_3$ I, la méthyl-5 ^{14}C désoxy-2'-cytidine.

Les résultats ci-dessus et ceux rapportés par ailleurs [([1]), ([2])] montrent que les dérivés lithiés de nucléosides triméthylsilylés pyrimidiniques permettent l'obtention de nucléosides modifiés et offrent des possibilités intéressantes.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

([1]) L. PICHAT, B. MASSE, J. DESCHAMPS et PH. DUFAY, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 197.
([2]) L. PICHAT, J. GODBILLON et M. HERBERT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973 p. 2709, p. 2712, p. 2715, p. 2719.
([3]) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.
([4]) M. W. WINKLEY et R. K. ROBINS, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2822.
([5]) L. PICHAT et G. CHATELAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1833.
([6]) G. J. MARTIN, M. T. QUEMENEUR et M. L. MARTIN, *Organic Magnetic Resonance* 1, 1969, p. 191.

Service des Molécules marquées,
C. E. N. de Saclay,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire d'arylméthylcarbanions.* Note (*) de M. **Gilbert Pastor, Bernard Calas, Bernard Brun** et **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous reportons dans cet article l'étude RMN de quelques arylméthylcarbanions dans différents solvants et à différentes températures.

Les arylméthylcarbanions utilisés ont été préparés par action de l'alliage liquide sodium potassium sur les éthers méthyliques correspondants selon la technique de Ziegler [1] :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ CH_3{-}C{-}O{-}CH_3 \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} + Na/K \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ CH_3{-}C^-K^+ \\ R \diagup \end{matrix} + CH_3ONa$$

$$R = CH_3, \quad C_2H_5, \quad C_3H_7, \quad C_4H_9, \quad C_6H_5.$$

L'appareillage utilisé est d'un modèle simplifié par rapport à celui décrit par Takahashi [2], mais les résultats sont comparables avec ceux obtenus par cet auteur. Des solutions d'anions ont été utilisées dans l'éther diéthylique (DEE), le tétrahydrofuranne (THF), le diméthoxyéthane (DME) et le benzène. Une partie de ces solutions est prélevée dans un tube RMN qui est scellé; le reste est divisé en deux parties, l'une est décomposée à l'eau, l'autre au CO_2 solide. Chaque fraction est extraite à l'éther et analysée (CPV, RMN, spectrométrie de masse).

Afin de préciser le protocole expérimental nous envisageons plus particulièrement le cumylpotassium.

L'analyse du mélange obtenu en décomposant par l'eau la solution d'anion permet d'identifier deux produits : du cumène et 5 % environ de diméthyl-2.3 diphényl-2.3 butane. De la solution obtenue par traitement au CO_2 on isole d'une part des produits neutres et d'autre part de l'acide diméthylphénylacétique, ce qui permet de préciser la quantité d'anion présente dans la solution.

La combinaison de ces deux analyses permet de déterminer les quantités respectives d'anion et de cumène (dont la proportion varie de 20 % dans le DEE à 100 % dans le HMPT) et d'autres carbures formés au cours de réaction.

Les valeurs trouvées sont en accord avec celles notées sur le spectre RMN de la solution anionique.

L'analyse du spectre RMN indique la présence de cumène et de diméthyl-2.3 diphényl-2.3 butane. Des signaux dus à un certain nombre de molécules de solvant engagées vraisemblablement dans des agglomérats contenant l'ion cumyle sont aussi trouvés.

Enfin trois massifs entre 4,40 et $6{,}30.10^{-6}$ sont attribués aux protons aromatiques du cumylpotassium. Nous avons également noté sur ce tableau les résultats d'un calcul approximatif de la charge délocalisée sur le cycle aromatique.

Les déplacements chimiques reportés ont été déterminés à partir du centre de gravité des multiplets. Contrairement à ce qui a été observé par Fraenkel [6], les déplacements chimiques dépendent du solvant et de la température mais sont indépendants de la concentration.

TABLEAU I

Déplacements chimiques des protons du cumylpotassium dans différents solvants.

	δ_{H_o}	δ_{H_m}	δ_{H_p}	Densité de charge délocalisée
DME	5,12	6,06	–	—0,93 *e*
DEE	5,17	6,11	4,40	—0,89 *e*
THF	5,18	6,12	4,41	—0,88 *e*
C_6H_5	5,40	6,34 (*)	4,63	—0,77 *e*

(*) Déplacement chimique déterminé à partir du spectre effectué dans le benzène hexadeutérié.
La référence utilisée a été le déplacement chimique des protons aromatiques du cumène dans les différents solvants.

Dans le DME, il n'existerait que des paires d'ions séparées par le solvant [(3), (4)], dans le benzène des paires d'ions de contact et dans le DEE et le THF nous aurions un mélange des deux types de paires d'ions..

Nous avons vérifié par ailleurs que les déplacements chimiques pour un type donné de paires d'ions étaient indépendants du solvant et n'étaient dus qu'aux modifications de l'équilibre

Paire d'ions de contact ⇄ Paire d'ions séparés par le solvant.

Nous avons pu atteindre la constante d'équilibre K de cet équilibre à partir de la relation suivante :

$$K = \frac{n_s}{n_c} = \frac{\delta_0 - \delta_c}{\delta_s - \delta_0},$$

expression dans laquelle : δ_0 est le déplacement chimique observé, δ_c est le déplacement chimique de ce même proton dans le cas d'une paire d'ions de contact, δ_s est le déplacement chimique de ce même proton dans le cas d'une paire d'ions séparés par le solvant.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Variation de la constante d'équilibre K,
en fonction de la température dans le THF et le DEE

Solvant	THF			DEE				
T (°C)	45	30	0	30	10	—20	—40	—55
K	3	3,7	6	4,5	6	8,5	13	27

Des résultats similaires ont été obtenus avec le méthyl-1 phényl-1 propylpotassium, le méthyl-1 phényl-1 butylpotassium, le méthyl-1 phényl-1 pentylpotassium et le diphényl-1,1 éthylpotassium.

En conclusion, la méthode utilisée pour étudier le type de paire d'ions présent dans les solutions de carbanions peut être aisément mise en œuvre et donne des résultats pour l'instant qualitatifs intéressants que nous avons appliqués au problème de la stéréochimie de l'alkylation du phénylacétonitrile.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) K. Ziegler et B. Schnell, *Ann.*, 437, 1924, p. 227.
(2) K. Takahashi, M. Takaki et R. Asami, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 1062.
(3) J. B. Grutzner, J. M. Lawlor et L. M. Jackman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 2306.
(4) Y. Karasawa, G. Levin et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 4614.
(5) S. Bywater et D. J. Worsfold, *J. Op. Organometal. Chem.*, 33, 1971, p. 273.

Laboratoire de Chimie structurale organique
et Laboratoire des Interactions moléculaires,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la conformation des dérivés* N-*acétylés des azoles.* Note (*) de MM. **Louis Pappalardo, José Elguero** Mlle **Claude Marzin**, transmise par M. Max Mousseron.

La comparaison des spectres de résonance magnétique du proton de dix couples de dérivés (N-méthylés et N-acétylés) des azoles a permis de déterminer la conformation du groupe acétyle dans la plupart des cas.

Nous avons montré dans un travail précédent qu'il était possible de déterminer la conformation de N-arylazoles à partir de mesures de résonance magnétique nucléaire [1]; nous allons appliquer la même méthode au cas des dérivés N-acétylés des azoles : elle consiste à comparer les déplacements chimiques des protons en α de l'atome d'azote en 1 des N-méthylazoles et des N-acétylazoles correspondants. On est obligé d'utiliser les dérivés N-méthylés à cause de la tautomérie « annulaire » [2] des azoles non substitués à l'azole.

TABLEAU

*Déplacements chimiques des protons aromatiques des méthyl-*1 *et acétyl-*1 *azoles dans le* $CDCl_3$ *à* 32°C [8]

	Méthyl-1					Acétyl-1				
Azole	N°	A	B	D	E	N°	A	B	D	E
Pyrrole	**1** *a*	6,60	6,12	6,12	6,60	**1** *b*	7,27 (0,67)	6,27 (0,13)	6,27 (0,13)	7,27 (0,67)
Pyrazole	**2** *a*	–	7,49	6,22	7,41	**2** *b*	–	7,68 (0,19)	6,25 (0,03)	8,27 (0,86)
Imidazole	**3** *a*	7,43	–	7,05	6,95	**3** *b*	8,21 (0,78)	–	7,13 (0,06)	7,51 (0,56)
Triazole-1.2.3	**4** *a*	–	–	7,74	7,44	**4** *b*	–	–	7,78 (0,04)	8,28 (0,84)
Triazole-1.2.5	**5** *a*	–	7,57	7,57	–	**5** *b*	–	7,97 (0,40)	7,97 (0,40)	–
Triazole-1.2.4	**6** *a*	–	7,94	–	8,09	**6** *b*	–	8,07 (0,13)	–	8,95 (0,86)
Triazole-1.3.4	**7** *a*	8,23	–	–	8,23	**7** *b* (*)	–	–	–	–
Tétrazole-1.2.3.4	**8** *a*	–	–	–	8,98	**8** *b* (*)	–	–	–	(9,13) (0,15)
Tétrazole-1.2.3.5	**9** *a*	–	–	8,60	–	**9** *b*	–	–	9,13 (0,53)	–
Indazole	**10** *a*	–	7,96	–	–	**10** *b*	–	8,06 (0,10)	–	–
Isoindazole	**11** *a*	7,84	–	–	–	**11** *b*	8,67 (0,83)	–	–	–
Benzimidazole	**12** *a*	7,72	–	–	–	**12** *b*	8,30 (0,58)	–	–	–

(*) Ces produits n'ont jamais été isolés.

Si A, B, D et E désignent soit des atomes d'azote, soit des groupes CH, on peut représenter ainsi l'ensemble des azoles et des benzazoles :

(*a*) $R_1 = CH_3$; (*b*) $R_1 = COCH_3$.

Le tableau contient les résultats RMN dans le deutériochloroforme (concentration : environ 10 % en poids); les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. La valeur entre parenthèses est la différence entre les déplacements chimiques du dérivé acétylé et du dérivé méthylé.

On dispose d'une donnée supplémentaire : à −40°C dans le deutériochloroforme on bloque la rotation du N-acétylpyrrole **1** *b* et on observe deux signaux distincts pour H_A et H_C séparés par $0{,}38.10^{-6}$ (température de coalescence : −16°C;

$$\Delta G^{\neq}_{C} = 12{,}9 \text{ kcal/mole}) \ (^3).$$

7,53 H_A H_E 7,15

1 *b*

$$\Delta_{CO} = \delta_A (\text{N-acétylé}) - \delta_A (\text{N-méthylé}),$$

$$\Delta_{Me} = \delta_E (\text{N-acétylé}) \quad \delta_E (\text{N-méthylé}),$$

(I) $$\Delta_{CO} - \Delta_{Me} = \delta_A^{Ac} - \delta_E^{Ac} = 0{,}38.10^{-6}.$$

L'empêchement à la libre rotation du N-acétylpyrrole avait déjà été étudié par Masuo et Shosenji [4] (solvant, deutériochloroforme; $T_C = -28°C$; $\Delta G^{\neq}_C = 13$ kcal/mole) et par Dahlquist et Forsén [5] (solvant, CD_2Cl_2; $T_C = -32{,}5°C$; $\Delta G^{\neq}_{25°} = 12$ kcal/mole). Les deux groupes d'auteurs avaient attribué différemment les signaux de H_A et H_E; nous avons choisi celle de Dahlquist et Forsén [5] : le proton le plus déblindé est celui qui est proche du carbonyle.

Pyrrole. — Dans le N-acétylpyrrole **1** *b* à la température habituelle du spectromètre « Varian A-60 » utilisé pour ces expériences (32°C) les déplacements chimiques de H_A et H_E coïncident : l'écart par rapport au dérivé N-méthylé **1** *a* est de $0{,}67.10^{-6}$ (tableau). Par symétrie les deux conformations sont identiques, donc :

(II) $$1/2\,\Delta_{CO} + 1/2\,\Delta_{Me} = 0{,}67 \ \xrightarrow{(I)} \ \Delta_{CO} = 0{,}86, \qquad \Delta_{Me} = 0{,}48.$$

Imidazole. — Pour le N-acétyl imidazole **3** *b* on peut écrire :

3 *b*

$$H_A : \quad 0{,}78 = x\,\Delta_{CO}+(1-x)\,\Delta_{Me},$$

$$H_F : \quad 0{,}56 = x\,\Delta_{Me}+(1-x)\,\Delta_{CO}.$$

en tenant compte de l'équation (I) : $\Delta_{CO} = 0{,}86$; $\Delta_{Me} = 0{,}86$; $x = 0{,}79$.

On trouve des valeurs de Δ_{CO} et Δ_{Me} indépendantes de la nature de l'hétérocycle, ce qui justifiera nos prochains calculs. Ces valeurs de Δ sont en première approximation la résultante de deux effets principaux : l'anisotropie magnétique à travers l'espace des différentes liaisons (ajoutées ou enlevées) et la modification de la densité électronique au niveau des carbones porteurs H_A et H_E. On conçoit que le premier terme, qui ne dépend que de la géométrie, soit à peu près constant; quant au second, vu le résultat obtenu, ou bien il varie peu d'un hétérocycle à un autre, ou bien il est négligeable vis-à-vis du précédent.

Enfin, la conclusion que la conformation de gauche dans le dessin prédomine à 80 % demande a être confirmée par une méthode indépendante (rayons X, moments dipolaires, emploi de lanthanides en RMN).

Pyrazole **2** *b.* — On ne dispose que d'une équation (un seul proton en α); il est nécessaire d'utiliser les valeurs de Δ_{CO} et Δ_{Me} trouvés précédemment (II) :

$$H_E : \quad 0{,}86 = x\,\Delta_{CO}+(1-x)\,\Delta_{Me} \quad \overset{(II)}{\rightarrow} \quad x = 1.$$

Triazole-1.2.3 **4** *b.* — De la même façon, H_E : 0,84, $x = 0{,}95$.

Triazole-1.2.4 **6** *b.* — De même, H_E : 0,86, $x = 1$.

Dans les trois derniers composés la conformation suivante (correspondante à la fraction molaire x) prédomine très largement :

(**2** *b*) B = D = CH; (**4** *b*) B = N, D = CH; (**6** *b*) B = CH, D = N.

Une conformation analogue a été proposée, sur la base des moments dipolaires, pour l'acétyl-1 phényl-3 triazole-1.2.4 (B = $C-C_6H_5$, D = N) ([6]); d'autre part, la structure de l'acétyl-1 bromo-4 pyrazole (B = CH, D = CBr) a été déterminée par rayons X ([7]) : elle coïncide avec celle que nous venons de proposer pour l'acétyl-1 pyrazole **2** *b*, (il apparaît de plus, que le noyau hétérocyclique et le groupe acétyle sont dans le même plan).

Tétrazole. — Comme dans le cas du *s*-triazole, on n'isole qu'un dérivé acétylé, mais ici on ne peut pas utiliser des considérations de symétrie pour savoir sur quel atome d'azote

est fixé le groupe acétyle, **8** *b* ou **9** *b*. Si le produit avait la structure **8** *b*, on s'attendrait à ce qu'il possède une conformation analogue à celle décrite précédemment pour les produits ayant un azote et un CH en (**2** *b*, **4** *b*, **6** *b*) et à ce que le proton H_E subisse un effet de $0{,}85.10^{-6}$, or on trouve (tableau), $0{,}15.10^{-6}$. Par contre, si on lui attribue la structure **9** *b*, on trouve pour H_D un effet de $0{,}53.10^{-6}$, proche de celui observé pour l'acétyl-1 triazole-1.2.5 **5** *b* ($0{,}40.10^{-6}$). Il faut cependant signaler que toutes les valeurs du tableau sont homogènes (effectuées par nous-mêmes sur un même appareil) sauf celles des produits **8** *a* et **9** *a*, qui proviennent de la référence ([10]).

Isoindazole. — Pour l'acétyl-2 indazole **11** *b*, vu l'effet de $0{,}83.10^{-6}$ pour H_3, on peut lui attribuer la conformation suivante :

11 *b* **12** *b*

Benzimidazole. — Un calcul analogue sur l'effet de $0{,}58.10^{-6}$ observé sur le proton H_2 [en utilisant les valeurs de Δ_{CO} et Δ_{Me} de (II)] conduit à $x = 0{,}26$. Comme dans le cas de l'imidazole, ce résultat concernant la stéréochimie de **12** *b*, demande à être confirmé.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

([1]) J. Elguero, R. Jacquier et S. Mondon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1346.

([2]) A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New-York, I, 1963, p. 314.

([3]) Dans le cas de l'acétyl-1 imidazole nous sommes descendus à —80°C dans l'acétone sans observer un dédoublement des signaux.

([4]) T. Matsuo et H. Shosenji, *Chem. Comm.*, 1969, p. 501.

([5]) K. I. Dahlquist et S. Forsen, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 4124.

([6]) I. B. Mazheika, G. I. Chipen et S. A. Hiller, *Chem. Het. Comp.* (*U. R. S. S.*), 2, 1966, p. 600.

([7]) J. Lapasset, A. Escande et J. Falgueirettes, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 3316.

([8]) Tous ces produits ont été décrits dans la littérature ([9]).

([9]) L. Pappalardo, *Thèse de Docteur de Spécialité de chimie*, Montpellier, juillet 1971.

([10]) G. B. Barlin et T. J. Batterham, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 516.

Laboratoire de Synthèse
et d'Étude Physico-Chimique d'Hétérocycles azotés,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
Place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation de complexes moléculaires entre la riboflavine et l'acide cinnamique ou ses dérivés : cinnamate d'éthyle, acides p-coumarique, férulique, caféique et diméthoxycaféique.* Note (*) de M. **Bernard Monties**, présentée par M. Georges Champetier.

On a caractérisé par spectrophotométrie de différence des complexes moléculaires avec l'acide cinnamique et cinq de ses dérivés substitués. L'existence d'interactions par transfert de charge semble commune à ces complexes et des conséquences physiologiques possibles de ces interactions sont envisagées.

La possibilité de formation de complexes par transfert de charge entre flavines et composés aromatiques, en particulier acides cinnamique et *p*-coumarique, a été rapportée ([1]) mais ces résultats ont été mis en question ([2]). Cependant l'existence de tels complexes entre flavines et des diphénols a été démontrée ([3]) dans la série du naphtalène par la variation corrélative de la position de la bande d'absorption du complexe et du potentiel d'ionisation du phénol. Au contraire, avec d'autres phénols monocycliques ([4]), cette corrélation n'a pas été observée : les complexes ainsi formés sont donc du type donneur-accepteur ([2]).

Étant donné l'importance possible de telles interactions au niveau des flavoprotéines végétales, nous avons recherché l'existence de tels complexes entre flavines et polyphénols végétaux. Pour ce faire, nous avons recherché, par spectroscopie de différence à différentes températures ([5]), l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique des interactions par transfert de charge [([2]), ([6])].

Nous avons choisi la riboflavine (R) comme accepteur, et comme donneurs, l'acide cinnamique (N) et cinq de ses dérivés : le cinnamate d'éthyle (E), les acides *p*-coumarique (P = 4 OH—N), caféique (C = 3.4-di-OH—N), férulique (F = 3 OH, 4 OCH_3—N) et diméthoxycaféique (M = 3.4-di-OCH_3—N) en solution aqueuse contenant 10 % de HCl (v/v).

Lorsque des solutions 10^{-3} M de donneur et de l'accepteur sont gelées à −25°C, on constate l'apparition d'une couleur orange au lieu de la couleur jaune observée avec la riboflavine; de plus, la fluorescence de la riboflavine est éteinte. Lors du réchauffement, avant tout dégel, la couleur orange disparaît alors que la fluorescence de la riboflavine réapparaît. Ces effets sont réversibles pendant au moins 15 jours; ils ont été aussi observés avec des flavonoïdes (rutine, quercétol), mais ils sont à peine visibles avec l'acide cinnamique et le cinnamate.

Nous avons observé par spectroscopie de différence entre une solution de riboflavine et un mélange équimoléculaire en riboflavine avec chacun des donneurs, l'existence entre 350 et 950 nm d'une seule bande d'absorption, au voisinage de 495 nm (*fig.* 1 A). L'intensité de l'adsorption, et, à un degré bien moindre, la position se rangent en l'ordre croissant :

$$\mathrm{N}\,(495\ \mathrm{nm}) \not\equiv \mathrm{E} < \mathrm{P} < \mathrm{C} < \mathrm{F} < \mathrm{M}\,(497\ \mathrm{nm}).$$

Nous avons constaté que l'intensité de l'absorption augmente quand la température diminue; cette variation est réversible.

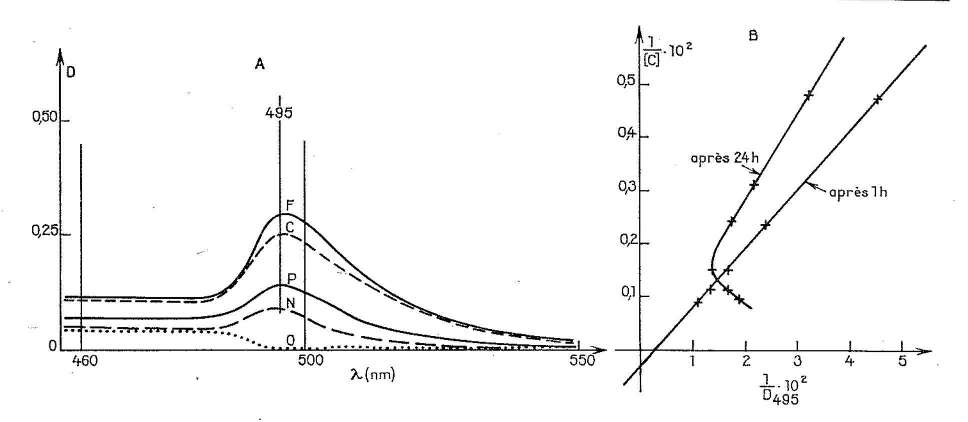


Fig. 1. — Propriétés des complexes moléculaires formés par la riboflavine et les différents acides cinnamiques (abréviations dans le texte) dans HCl à 10 %.

A : Bandes d'absorption des complexes (spectre de différence d'une solution de riboflavine $2,5.10^{-3}$ M contenant 10^{-3} M d'acide par rapport à la même solution de riboflavine; O : essai blanc; D : densité optique).

B : caractérisation de l'équilibre R + C ⇌ R, C (après 1 h : à l'équilibre et après 24 h : après cristallisation d'une partie du complexe).

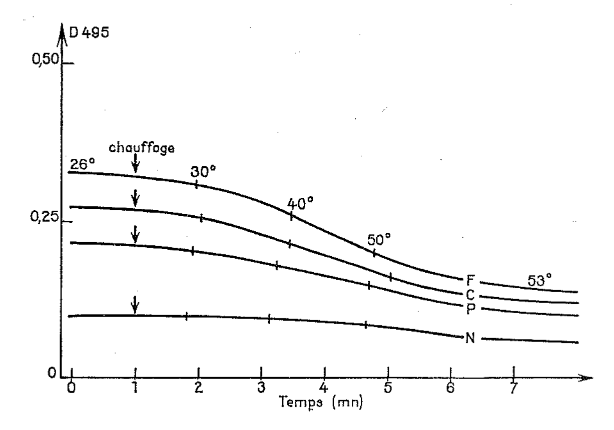


Fig. 2. — Effet de la température sur l'intensité de la bande d'absorption des complexes (cinétique de variation de la densité optique D à 495 nm, concentrations totales en solution R = $2,5.10^{-3}$ M; acides = $0,5.10^{-3}$ M; autres abréviations dans le texte).

Nous avons enfin, particulièrement étudié le complexe entre la riboflavine et l'acide caféique. Nous avons tout d'abord utilisé une représentation de type Benesi-Hildenbrand [(2), (5)] pour montrer que la formation du complexe correspond à l'équilibre R+C ⇄ [R, C] (*fig.* 1 B). Nous avons ensuite utilisé la méthode des variations continues et celle du logarithme limite (7) avec des solutions 0,1 à 5.10^{-3} M et nous avons trouvé une stœchiométrie 1 R : 1 C. De plus, nous avons constaté que le complexe RC en solution est réversiblement décomposé par partage contre de l'éther éthylique : les spectres des deux phases ainsi obtenues sont identiques à ceux des solutions initiales de riboflavine et d'acide caféique. Enfin nous avons constaté que le complexe RC formé cristallise aisément

au froid en solution concentrée; il en résulte un écart à la linéarité dans la représentation de Benesi-Hildenbrand (*fig.* 1 B). Ces cristaux sont solubles dans le méthanol, ils n'ont pas la stœchiométrie 1 R : 1 C mais la quantité de riboflavine ainsi coprécipitée avec un excès d'acide caféique ne représente pas plus de 2,5 % de la riboflavine mise en solution.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que les dérivés de l'acide cinnamique forment des complexes non covalents présents en faible concentration; ce dernier résultat justifie leur caractérisation au moyen de spectres de différence ([5]). La bande d'absorprion, ainsi caractérisée, n'est pas indiscutablement typique de celle d'un transfert de charge; cependant son intensité, si ce n'est sa position, varie régulièrement avec les effets donneurs des substituants du noyau cinnamique : il paraît donc raisonnable d'admettre que des interactions par transfert de charge existent dans les complexes donneur-accepteur caractérisés, ici, entre la riboflavine et les dérivés de l'acide cinnamique.

Il convient de souligner que de tels complexes, s'ils existent *in vivo*, pourraient modifier les propriétés spectrales et oxydoréductrices des flavoprotéines. Ainsi pourraient s'expliquer les modifications du spectre et de la réactivité d'oxydases en présence de polyphénols [([8]), ([9])] et en particulier de l'acide indolacétique oxydase qui est réglée par l'intermédiaire de polyphénols ([10]) eux mêmes présents sous forme de complexes ([11]). Enfin compte tenu de la présence systématique de polyphénols dans les chloroplastes ([12]) de tels complexes pourraient intervenir dans les oxydoréductions photosynthétiques, en particulier, au niveau de la réduction de la ferredoxine ([13]) qui forme avec une flavoprotéine, la nicotinamide réductase, un complexe régulateur de son activité ([14]).

(*) Séance du 8 octobre 1973.

([1]) H. A. HARBURY et K. A. FOLEY, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 44, 1958, p. 662-667.

([2]) F. J. BULLOCK, *In Comparative Biochem.*, 22, chap. III *a*, 1967, p. 128; M. FLORKIN et E. H. STOTZ, éditeurs, Elsevier, Publ., 214 pages.

([3]) D. E. FLEISCHMAN et G. TOLLIN, *Biochem. Biophys. Acta*, 94, 1965, p. 248-257.

([4]) D. E. FLEISCHMAN et G. TOLLIN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 53, 1965, p. 38-46.

([5]) I. ISENBERG et A. SZENT-GYÖRGYI, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 44, 1958, p. 857-862.

([6]) A. PULLMANN et B. PULLMANN, *In Comparative Biochem.*, 22, chap. I, 1967, p. 27 à 41; M. FLORKIN et E. H. STOZT, éditeurs, Elsevier Publ., 214, pages.

([7]) G. CHARLOT et R. GAUGIN, *Méthodes d'analyse des réactions en solution*, Masson, Paris, 1951, p. 94-97 et 84-86.

([8]) S. TAKEMORI et coll., *Biochem. Biophys. Acta*, 284, 1972, p. 382-393.

([9]) T. SPECTOR et V. MASSEY, *J. Biol. Chem.*, 247, 1972, p. 5632-5636.

([10]) W. MORGAN et W. C. HALL, *Plant Physiol.*, 38, 1963, p. 365-370.

([11]) J. PHIPPS et R. BUIS, *Physiol. vég.*, 10, 1972, p. 37-50.

([12]) B. MONTIES, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 15, 1969, p. 29-45.

([13]) G. REGITZ, R. BERZBORN et A. TREBST, *Planta*, 91, 1970, p. 8-17.

([14]) S. NAKAMURA et coll., *F. E. B. S. Letters*, 25, 1972, p. 249-252.

Laboratoire de Chimie biologique
et de Photophysiologie,
Institut National Agronomique,
78850 *Thiverval-Grignon.*

c°

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évaluation des fonctions thermodynamiques des composés d'addition et des énergies de dissociation des ions métallo-hexahydrines et métallo-hexamminés.* Note (*) de M. **My Le Van**, présentée par M. Georges Chaudron.

La relation proposée pour l'estimation des fonctions thermodynamiques des hydrates a été utilisée pour les ammoniacates. Les énergies de dissociation des ions métallo-hexahydrines divalents confirment les évaluations précédentes concernant les ions métallo-dihydrines.

1. ESTIMATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES ALCOOLATES ET DES COMPLEXES AMMINÉS. — Les données bibliographiques montrent qu'on peut attribuer à la désammination des sels alcalino-terreux d'hexammines ou de tétrammines des enthalpies de l'ordre d'une dizaine de kilocalories par mole d'ammoniac [([1]) à ([7])] et d'une quinzaine de kilocalories lorsque les éléments coordinateurs sont des métaux de transition [([8]) à ([13])]. Pour les éléments du groupe III B, ces enthalpies seraient plus élevées (de 16 à 23 kcal) ([14]), mais les données expérimentales de ces composés ne sont pas suffisamment nombreuses pour en tirer des conclusions. Quant aux chaleurs de fixation d'une mole de méthanol gazeux, elles semblent être voisines des chaleurs de déshydratation (de 11 à 15 kcal) [([15]) à ([18])]. Ces approximatives constances permettent d'évaluer les propriétés thermodynamiques Φ ($\Delta H^0_{f(298)}$ ou $\Delta G^0_{f(298)}$) des complexes précités à l'aide de la relation déjà proposée pour les hydrates ([19]) :

$$\Phi_{(X,\, nL,\, s)} = \Phi_{(X,\, s)} + An$$

dans laquelle X représente un sel donné, L le coordinat, *n* le nombre de coordinats, A une constante dépendant du coordinat et de la fonction thermodynamique (tableau I). Notons

TABLEAU I

Valeurs de A

(M = métal; Y = anion; X = sel; L = coordinat)

X, $n\,L_{(s)}$ ou $M\,(L)_n\,Y_m$	A : $\Phi = \Delta H^0_f$	$\Phi = \Delta G^0_f$
L = H_2O	—71	—58
L = CH_3OH M = métaux de transition	—61	—40
L = NH_3 { M = alc-terreux	—21	— 9
L = NH_3 { M = métaux de transition	—26	—15
$M\,(NH_3)_n^{2+}$, aq	—22	—11

qu'une relation identique a déjà été utilisée pour l'entropie normale des ammoniacates [([14]) à ([20])]. De même, la dépendance linéaire des enthalpies libres de formation avec le nombre de coordinats a été soulignées dans le cas des complexes amminés du cuivre ([21]).

Une vérification a été entreprise pour les sels d'amines et d'aquoammines. Sur 93 valeurs, 4 estimations présentent avec les données expérimentales des écarts de 10 à 15 kcal, 24 des écarts de 5 à 10 kcal, 53 des écarts de 1 à 5 kcal, et 12, des écarts inférieurs à 1 kcal. Ces proportions ne sont guère différentes de celles qu'on a rencontrées dans le cas des hydrates ([19]).

TABLEAU II

Énergies de dissociation des ions métallo-hexahydrines (D) *et des ions métallo-hexamminés* (D')
(Ordres de grandeur, en kilocalories)

U_1 : énergies réticulaires des complexes hexahydratés;
U'_1 : » » » hexamminés;
U_2 : » » du sel anhydre;
ΔH_d^0 : enthalpies de la réaction (298 K) : X, $6\,H_2O_{(s)} = X_{(s)} + 6\,H_2O_{(g)}$;
$\Delta H_d^{0\prime}$: » » : X, $NH_{3(s)} = X_{(s)} + 6\,NH_{3(g)}$.

X, n $L_{(s)}$	U_1	U'_1	U_2	ΔH_d^0	$\Delta H_d^{0\prime}$	D	D'
X = $CoCl_2$	385	–	542	84	–	241	–
$CoBr_2$	377	–	536	82	(90)	241	277
CoI_2	368	333	518	82	(90)	232	275
$CoSO_4$	448	423	628	83	91	263	296
$NiCl_2$	383 (*b*)	358	543	84	95	244	280
$NiBr_2$	–	350	537	–	(90)	–	277
NiI_2	–	334	519	–	88	–	273
$Ni(ClO_3)_2$	358	325	537	(78)	(90)	257	277
$NiSO_4$	451	–	628	82	–	259	–
$Ni(NO_3)_2$	336	–	563	82	–	279	–
$Cu(ClO_4)_2$	352	–	500	(78)	–	226	–
$Cu(BrO_3)_2$	353	–	549	(78)	–	274	–
$ZnSO_4$	447	–	614	82	–	249	–
$Zn(ClO_4)_2$	350 (*c*)	–	498	106 (*d*)	–	255	–
$ZnBr_2$	348 (*b*)	–	536	–	(90)	–	278
$MgBr_2$	343	–	513 (*b*)	104	–	274	–
$CaCl_2$	305	–	500	86	–	281	282 (*e*)
$CaBr_2$	376	–	523	89	–	236	–
$CaCO_3$	471	–	650	(78)	–	257	–
$SrCl_2$	305	–	500	82	–	277	–

(*a*) réf. ([9]) à ([12]); (*b*) réf. ([23]); (*c*) réf. ([24]); (*d*) d'après les enthalpies de formation du sel anhydre ([25]) et de l'hexahydrate; ([24]) (*e*) réf. ([4]).
( ) : valeurs estimées.

2. ENTHALPIES DE DISSOCIATION DES IONS MÉTALLO-HEXAHYDRINES ET MÉTALLO-HEXAMMINÉS. — Comme dans le cas des ions métallo-dihydrines ([22]), l'enthalpie de dissociation des ions métallo-hexahydrines (D) ou métallo-hexamminés (D') :

$$M(L)_{6(g)}^{2+} = M_{(g)}^{2+} = 6\,L_{(g)}$$

peut être évaluée indirectement à partir des énergies réticulaires du complexe (U_1) et du sel désamminé ou déshydraté correspondant (U_2) :

$$D = \Delta H_d^0 - U_1 + U_2,$$

ΔH_d^0 étant les enthalpies de déshydratation ou désammination à 298 K. Nous avons estimé les énergies réticulaires à l'aide de la formule de Kapustinskii-Yatsimirskii.

Étant donné le caractère approché de cette formule et les écarts parfois considérables entre les énergies réticulaires calculées d'après les méthodes différentes, les enthalpies de dissociation ainsi obtenues ne constituent que des ordres de grandeur. Il serait ainsi illusoire de chercher à y établir des corrélations entre la stabilité de l'ion complexe et le rayon ionique du métal coordinateur. L'examen du tableau II permet cependant les quelques remarques suivantes :

1° Si les enthalpies réticulaires U_1, U_2, ainsi que les rayons thermochimiques des ions complexes qui en sont déduits (de l'ordre de 2,4 Å pour $M(H_2O)_g^{2+}$ et 2,6 Å pour $M(NH_3)_g^{2+}$, M désignant les métaux de transition allant du manganèse au zinc) sont proches des données de Yatsimirskii ([23]), les énergies D et D′ ainsi évaluées sont très inférieures aux estimations de l'auteur précité (d'une soixantaine de kilocalories).

2° Les énergies de dissociation des ions métallo-hexamminés (D′) estimées pour les métaux de transition sont assez proches des récentes données expérimentales concernant les alcalino-terreux [([3]), ([4])] ou les lanthanides divalents ([5]).

3° La valeur moyenne de l'énergie d'addition à l'état gazeux d'une mole d'eau sur l'ion M^{2+} — une quarantaine de kilocalories — confirme les valeurs obtenues dans le cas des hydrates ([22]).

(*) Séance du 15 octobre 1973.

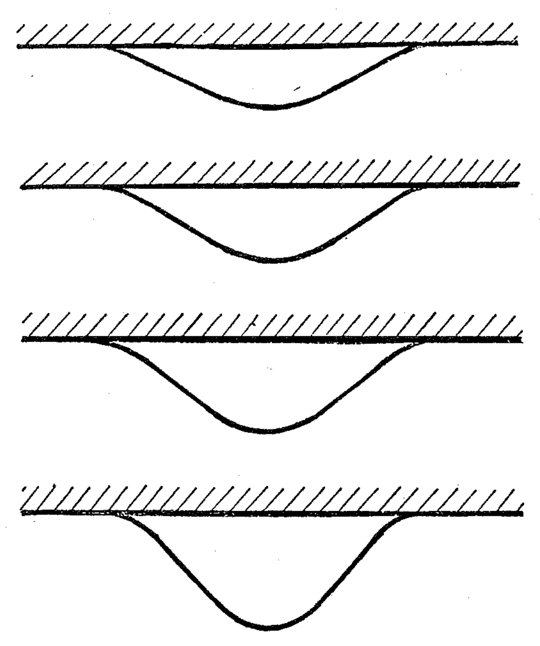
([1]) G. A. Egorenko, Ya. I. Vabel et Y. S. Antonov, *Zh. Neog. Khim.*, 7, 1962, p. 2419.
([2]) R. de Hartoular, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4989.
([3]) S. Dickman, N. M. Senozan et R. L. Hunt, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 2657.
([4]) G. Mast et N. M. Senozan, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 1296.
([5]) R. H. Frisbee et N. M. Senozan, *J. Chem. Phys.*, 57, 1972, p. 1296.
([6]) R. Juza et A. Mehne, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 299, 1959, p. 33.
([7]) M. A. Bernard, MM. Borel et N. Decker, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3144.
([8]) M. Mori et R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1969, p. 462.
([9]) W. Bilz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 83, 1913, p. 168; 89, 1914, p. 97; 130, 1923, p. 93.
([10]) Ephraim, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 3103; 59, 1926, p. 1219 [*cf.* ([13])].
([11]) M. T. Anous, *Rec. trav. chim.* (Pays-Bas), 78, 1959, p. 104.
([12]) G. A. Krestov et K. B. Yatsimirskii, *Zh. neorg. Khim.*, 6, 1961, p. 2304.
([13]) C. Duval, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, édit. P. Pascal, Masson, Paris, XVIII, 1959.
([14]) P. P. Fedorov et P. I. Fedorov, *Zh. fiz. Khim.*, 44, 1971, p. 1635.
([15]) H. Brusset et J. J.-P. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3233.
([16]) F. Madaule-Aubry, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 367; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3093.
([17]) J. L. Creenshaw, A. C. Cope, H. Finkelstein et R. Rogan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2308.
([18]) I. Bkouche-Waksman, *Bull. soc. chim. Fr.*, 1969, p. 54; *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 581.
([19]) M. Le Van, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 125; 273, série C, 1971, p. 855; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 579.
([20]) K. K. Kelly et G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2340.
([21]) Z. A. Pavlovic et D. B. Dodig, *Glas. Hem. Drus.*, 31, 1966, p. 73.
([22]) M. Le Van, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1489.
([23]) K. B. Yatsimirskii, *Zh. Obschei. Khim.* (U. R. S. S.), 17, 1947, p. 2019.
([24]) S. N. Andreev, V. G. Khaldin et E. V. Stoganov, *Zh. Obschei. Khim.* (U. R. S. S.), 29, 1959, p. 1798.
([25]) V. Ya. Rosolvskii et N. V. Kristov, *Zh. Neorg. Khim.*, 13, 1968, p. 36.

Laboratoire de Chimie physique
du Centre Universitaire de Marseille-Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 02.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement d'un liquide sur un cylindre en rotation.* Note (*) de MM. **Jacques Chappuis**, **Jean-Marie Georges** et **Olivier Viout**, présentée par M. Georges Champetier.

L'observation en lumière stroboscopée, d'une couche de liquide déposée sur un cylindre en rotation, montre que celle-ci est toujours formée de gouttes distinctes immobiles par rapport au cylindre. Ce comportement est discuté.

Un cylindre à axe horizontal, préalablement recouvert de liquide est entraîné en rotation à vitesse croissante. La montée en vitesse se fait lentement et régulièrement (quelques minutes pour passer de 10 à 50 tr/s avec un cylindre de 25 mm de diamètre).



Différentes configurations des gouttes sur le cylindre.

L'OBSERVATION EN LUMIÈRE STROBOSCOPÉE PERMET LES CONSTATATIONS SUIVANTES :

A. Le liquide se présente toujours sous forme de gouttes distinctes immobiles par rapport au solide.

B. A un instant donné, toutes les gouttes n'ont pas la même forme. Certaines sont applaties, d'autres sont un peu plus grosses et ventrues comme le montre la figure.

C. Chacune des gouttes se déforme continûment en prenant des profils de moins en moins applatis. Il existe une configuration limite provoquant la scission de la goutte. Une partie est éjectée, une autre reste sur le cylindre et donnera naissance à une nouvelle évolution.

D. La grosseur moyenne des gouttes diminue quand la vitesse augmente.

E. Suivant les couples solide-liquide on peut distinguer deux cas :

a. Les gouttes se raccordent suivant un angle non nul sur le cylindre apparemment sec. Ce cas est celui des liquides de tension de surface élevée ayant un comportement non mouillant vis-à-vis du solide considéré. A vitesse de rotation constante de tels systèmes sont en équilibre. A vitesse croissante le nombre de goutte sur le liquide est constant.

b. Les gouttes se rattachent à un film de liquide visible recouvrant toute la surface du cylindre. Ce cas est celui des liquides de faible tension de surface présentant un comportement mouillant vis-à-vis du solide considéré. A vitesse constante de tels systèmes évoluent dans le temps. A vitesse croissante, le nombre de gouttes sur le cylindre augmente.

Les observations faites à vitesse constante, sont tout à fait semblables à celles que l'on pourrait faire avec le liquide déposé sous une plaque horizontale dans le champ de pesanteur. L'analyse des forces est la même. Dans les deux cas la goutte est soumise à un champ d'accélération perpendiculaire à la surface : c'est l'accélération de la pesanteur g d'une part, et l'accélération centrifuge $\omega^2 R$ d'autre part (ω : vitesse angulaire de rotation; R : rayon du cylindre) variable pour nos expériences entre 40 et 250 g.

DIFFÉRENTES MANIPULATIONS ONT ÉTÉ EFFECTUÉES :

1. Les photographies des gouttes prises chacune à des vitesses très légèrement inférieures à celles provoquant la rupture montrent des profils rigoureusement homothétiques, pour chaque couple solide-liquide.

2. Les gouttes éjectées sont recueillies sur une bande de papier. Chaque goutte provoquant une tache sur le papier, une façon de connaître la masse moyenne d'une goutte éjectée consiste à peser le papier avant et après la manipulation. Dans tous les cas on trouve une loi de la forme

$$m_e = k_1 \omega^{-3}; \qquad (1)$$

k_1 étant une constante pour un couple solide-liquide donné.

3. Lorsque l'évolution d'une goutte est suivie (*cf.* observation C) il peut être constaté qu'elle se scinde pour des vitesses successives de rotation du cylindre $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n$. Dans le cas des couples solide-liquide présentant un comportement non mouillant, le rapport de deux vitesses successives a été trouvé constant :

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \ldots = \frac{\omega_{n-1}}{\omega_n} = k_2; \qquad (2)$$

k_2 étant une constante pour un couple solide-liquide donné.

IL RÉSULTE DE CES OBSERVATIONS :

1. Dans tous les cas :

L'étude du profil des gouttes pendantes a conduit Bashforth et Adams [1] à attribuer à chaque goutte un facteur de forme β et un facteur de taille b liés par l'équation

$$\beta = \frac{b^2 \rho g}{\gamma}. \qquad (3)$$

Dans cette équation ρ représente la différence des densités du milieu extérieur et du liquide de la goutte, g l'accélération de la pesanteur et γ la tension de surface du liquide de la goutte. Deux gouttes homothétiques ont même β, et le rapport de leurs masses est égal au cube du rapport des valeurs respectives de b. Dans notre cas l'équation (3) devient

(4) $$\beta = \frac{b^2 \rho \omega^2 R}{\gamma}.$$

Soit m la masse d'une goutte sur le cylindre à l'instant précédent son éjection.

Pour un système solide-liquide donné la manipulation n° 1 permet d'écrire pour chaque goutte au moment précédent son éjection :

(5) $$\beta = b^2 \omega^2 \frac{\rho R}{\gamma} \quad \text{est constant}$$

et

(6) $$\frac{m}{b^3} \quad \text{est constant,}$$

(7) (5) et (6) conduisent à $m = k_3 \omega^{-3}$;

k_3 est une constante pour un couple solide-liquide donné. Appelons α coefficient de partage d'une goutte, c'est-à-dire le rapport de la masse éjectée sur la masse avant éjection.

Considérons l'éjection d'une goutte à une vitesse ω,

(8) $$\alpha = \frac{m_e}{m}.$$

La combinaison des relations (1), (7) et (8) donne

(9) $$\alpha = \frac{k_1}{k_3}.$$

Le coefficient de partage est toujours le même pour un système donné.

2. Dans le cas des couples solide-liquide à comportement non mouillant.

Considérons une seule goutte. Elle se scinde pour des vitesses successives de rotation du cylindre $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n$. Les masses éjectées sont respectivement $m_{e1}, m_{e2}, \ldots, m_{en}$. Les masses avant éjection sont respectivement $m_1, m_2, \ldots, m_n$. De plus la masse de la goutte entre deux éjections est constante, et la relation

(10) $$m_n = m_{n-1} - m_{en} = m_{n-1}(1-\alpha)$$

est vérifiée quel que soit n.

La combinaison des relations (7) et (10) conduit à

(11) $$\frac{\omega_n}{\omega_{n+1}} = (1-\alpha)^{1/3}.$$

Pour un système donné le rapport de deux vitesses successives d'éjection est constant. Ce résultat avait été trouvé expérimentalement au cours de la manipulation n° 3.

3. Dans le cas des couples solide-liquide à comportement mouillant. Il existe un transfert de liquide du film dans les gouttes et la masse d'une goutte augmente entre deux éjections successives. Les équations (10) et (11) ne peuvent alors être écrites.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) F. Bashforth et J. C. Adams, *An attempt to test the theory of capillary action*, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co., 1892.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Ecully.*

THERMOCHIMIE. — *Enthalpie de dissolution des halogénures alcalins dans les solutions aqueuses d'acide halogéné correspondant.* Note (*) de MM. **Roger-Dominique Joly, Jack Thourey** et **Guy Pérachon**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une étude du comportement des halogénures alcalins dans les solutions d'acide halogéné correspondant est faite. Les enthalpies de dissolution par mole de sel sont données en fonction de la concentration de l'acide, les enthalpies à dilution infinie sont calculées.

1. INTRODUCTION. — Les tables de données thermochimiques donnent généralement les valeurs des enthalpies de formation des espèces chimiques en solution dans l'eau pure. Cependant la détermination des enthalpies de formation de certains composés par calorimétrie de réaction nécessite souvent de travailler dans des milieux différents de l'eau pure : solution aqueuse d'un acide minéral par exemple. C'est dans le but d'examiner l'influence du milieu réactionnel que nous avons étudié le comportement des halogénures alcalins dans les solutions d'acide halogéné correspondant. Cette étude a porté sur un domaine étendu de concentration en acide.

2. SYSTÈMES ÉTUDIÉS. — Nous avons étudié les systèmes suivants :

LiCl/HCl	LiBr/HBr	LiI/HI
NaCl/HCl	NaBr/HBr	NaI/HI
KCl/HCl	KBr/HBr	KI/HI

Les concentrations des solutions acides utilisées varient dans les domaines :

0 à 12 N pour HCl;

0 à 9 N pour HBr;

0 à 8 N pour HI.

Nous utiliserons les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique « pour analyse Carlo Erba ». L'acide iodhydrique présente des traces d'iode inévitables vu la faible stabilité de la solution.

Les halogénures alcalins sont des produits « Merck Suprapur » à l'exception de l'iodure de lithium, substance « Merck » ordinaire. Ces sels sont séchés sous vide à température ambiante puis progressivement jusqu'à des températures variant de 200 à 250°C suivant le produit utilisé.

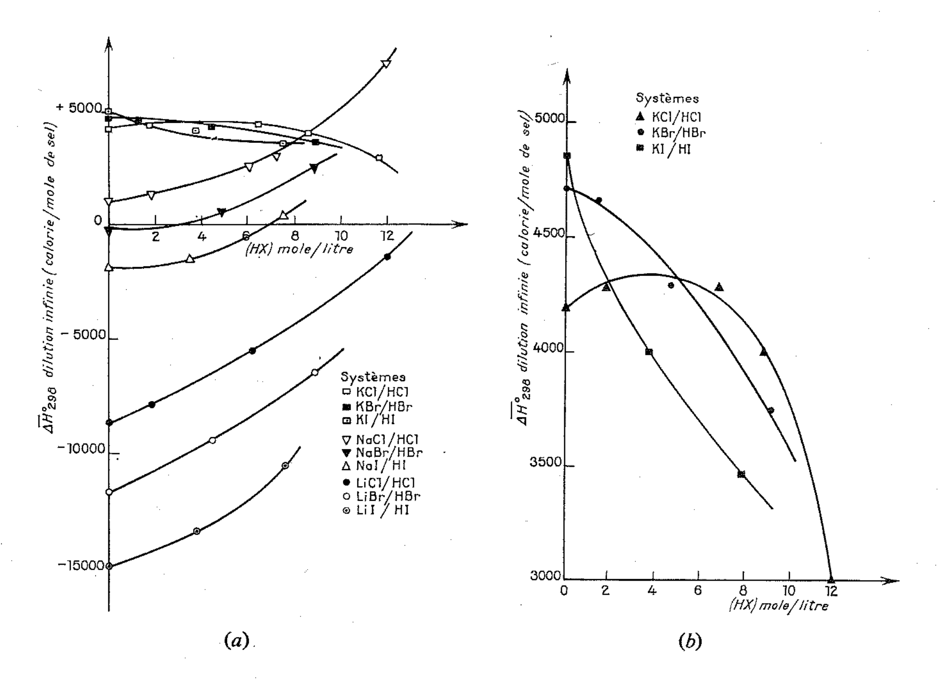
3. APPAREILLAGE ET MÉTHODES DE CALCUL. — L'appareillage utilisé est le calorimètre isopéribolique « LKB 8 700 » déjà décrit [(1), (2)]. Les effets thermiques parasites sont compensés selon la méthode exposée antérieurement [(3), (4)] en utilisant les valeurs des pressions de vapeur de l'acide chlorhydrique données par Hala (5). Les pressions de vapeur des acides bromhydrique et iodhydrique au-dessus de leurs solutions sont négligées.

Les dissolutions effectuées (concentration des sels variant de 10^{-3} à 0,2 mole/l) conduisent à des courbes exploitées par une méthode classique [(3), (4)]. Seule la dissolution du chlorure de sodium dans l'acide chlorhydrique 12 N a été effectuée selon une méthode nouvellement décrite (6) et applicable aux réactions longues.

4. RÉSULTATS. — Dans le tableau sont consignées — pour les différents systèmes et les différentes concentrations — les chaleurs de dissolution obtenues ainsi que les valeurs

calculées à dilution infinie. Sur les figures (*a*) et (*b*) sont portées les enthalpies de dissolution (à dilution infinie) des sels alcalins en fonction de la concentration de l'acide halogéné correspondant.

Exception faite pour le chlorure de sodium, l'allure de ces courbes montre qu'il est possible d'atteindre des systèmes athermiques. Les conditions conduisant à l'athermicité



(*a*) (*b*)

sont facilement réalisables pour les systèmes NaBr/HBr et NaI/HI. Pour un même cation, la variation de l'enthalpie de dissolution du sel halogéné en fonction de la concentration de l'acide correspondant se fait plus rapidement lorsque le rayon de l'anion augmente (donc en passant du chlorure à l'iodure).

5. Discussion et conclusion. — Il est logique de penser que l'eau a d'autant plus de difficulté à solvater l'ion alcalin que le nombre d'anions est plus élevé et que leur encombrement est plus grand. D'autre part, le champ électrique du milieu variant, on peut penser que le volume molaire de ces sels va changer, ce qui se traduit par un effet énergétique.

C'est dans ce sens qu'il faut certainement chercher une explication aux différences observées pour les variations d'enthalpie. Nous avons par ailleurs constaté que ces phénomènes sont très marqués dans les milieux sulfuriques même dilués; l'ion SO_4^{--} est en effet très gros et plus chargé que les ions halogénures.

Il n'est évidemment pas possible de donner une interprétation rigoureuse des résultats exposés dans cette note sans faire appel à des méthodes autres que la calorimétrie; c'est pourquoi, en particulier, des expériences de détermination de densité et de volumes d'excès sont actuellement en cours pour compléter ce travail.

La conséquence immédiate que nous pouvons tirer pour le thermochimiste est que toute mesure de chaleur de formation par calorimétrie de réaction doit être calculée en tenant compte du milieu réactionnel.

TABLEAU

Système	Concentration (mole/l) 10^2	$\overline{\Delta H}^0_{298}$ Dissolution (cal/mole de sel) (valeurs expérimentales)	$\overline{\Delta H}^0_{298}$ Dilution infinie (cal/mole de sel) (valeurs calculées)
LiCl/H_2O	5,33	— 8 511 ± 91	— 8 580
LiCl/HCl 1,89 N	6,71	— 7 667 ± 40	— 7 750
LiCl/HCl 6,18 N	4,80	— 5 420 ± 70	— 5 500
LiCl/HCl 12,1 N	5,40	— 1 259 ± 40	— 1 340
NaCl/H_2O	5,20	+ 973 ± 26	900
NaCl/HCl 1,89 N	5,24	+ 1 409 ± 4	+ 1 340
NaCl/HCl 6,23 N	5,08	+ 2 654 ± 25	+ 2 585
NaCl/HCl 7,30 N	1,04	+ 2 965 ± 21	+ 2 945
NaCl/HCl 12,0 N	0,18	+ 7 000 ± 800	+ 7 000
KCl/H_2O	13,30	+ 4 194 ± 7	+ 4 110
KCl/HCl 1,89 N	2,79	+ 4 281 ± 6	+ 4 220
KCl/HCl 6,56 N	2,72	+ 4 286 ± 12	+ 4 225
KCl/HCl 8,67 N	2,83	+ 4 009 ± 36	+ 3 940
KCl/HCl 11,8 N	0,88	+ 2 996 ± 87	+ 2 960
LiBr/H_2O	2,61	— 11 487 ± 57	— 11 570
LiBr/HBr 4,54 N	2,08	— 9 334 ± 53	— 9 395
LiBr/HBr 8,94 N	2,29	— 6 313 ± 43	— 6 370
NaBr/H_2O	1,90	— 109,2 ± 2,2	— 618
NaBr/HBr 4,47 N	2,12	+ 596,3 ± 5,8	+ 540
NaBr/HBr 8,19 N	2,32	+ 2603 ± 12	+ 2 540
KBr/H_2O	1,74	+ 4 730 ± 21	+ 4 680
KBr/HBr 1,33 N	1,72	+ 4 674 ± 30	+ 4 625
KBr/HBr 4,48 N	1,96	+ 4 312 ± 22	+ 4 260
KBr/HBr 9,10 N	2,03	+ 3 777 ± 54	+ 3 730
LiI/H_2O	1,69	— 14 756 ± 20	— 14 800
LiI/HI 3,8 N	1,83	— 13 247 ± 90	— 13 290
LiI/HI 7,6 N	1,84	— 10 348 ± 20	— 10 390
NaI/H_2O	1,79	— 1 740 ± 10	— 1 800
NaI/HI 3,8 N	1,98	— 1 539 ± 5	— 1 600
NaI/HI 7,6 N	1,66	+ 381 ± 6	+ 320
KI/H_2O	1,84	+ 4 869 ± 5	+ 4 920
KI/HI 3,8 N	1,84	+ 4 013 ± 5	+ 4 065
KI/HI 7,6 N	1,86	+ 3 476 ± 28	+ 3 530

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) S. SUNNER et I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1969, p. 97.
(2) S. SUNNER et I. WADSÖ, *Sciences Tools*, 13, n° 1, 1966, p. 1.
(3) I. WADSÖ, *Sciences Tools*, 13, n° 1, 1966, p. 33.
(4) R. D. JOLY, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1971.
(5) E. HALA, I. WICHTERLE, J. POLAK et T. BOUBLIK, *Vapour-Liquid equilibrium data at normal pressures* Pergamon Press, 1966.
(6) R. D. JOLY et G. PERACHON, *Comptes rendus*, 277, série B, 1973, p. 5.

Laboratoire de Physicochimie minérale
associé au C. N. R. S. n° 116,
Laboratoire de Chimie Minérale II de l'I. N. S. A.,
Bât. 401,
20, *av. Albert Einstein*, 69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. – *Étude de l'hydrolyse d'un ester chromique par mesure de la conductivité.* Note (*) de MM. **Edward Labib Ghali, Jean-Marie Hachey** et **Bertrand Girard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hydrolyse progressive et complète du chromate de di-(méthyl-1 cyclohexyle) en systèmes « fermé » et « ouvert » a été suivie par mesure de la conductivité. Les résultats montrent que les produits d'hydrolyse sont le méthyl-1 cyclohexanol et l'acide chromique. En système « fermé », où la majorité du méthyl-1 cyclohexanol est retenue dans le mélange réactionnel, une décroissance de la conductivité a été observée après le palier de conductivité maximale caractérisant l'hydrolyse complète.

L'hydrolyse des esters chromiques joue un rôle prépondérant sur leur pouvoir inhibiteur. Des études préliminaires ont montré que la détermination de l'évolution de la conductivité de solutions aqueuses contenant ces esters est une méthode très adéquate pour étudier le phénomène d'hydrolyse. Nos travaux ont porté sur le chromate de di-(méthyl-1 cyclohexyle) car cet ester chromique s'est déjà révélé un inhibiteur de corrosion efficace dans le système métal-électrolyte-huile-atmosphère ([1]).

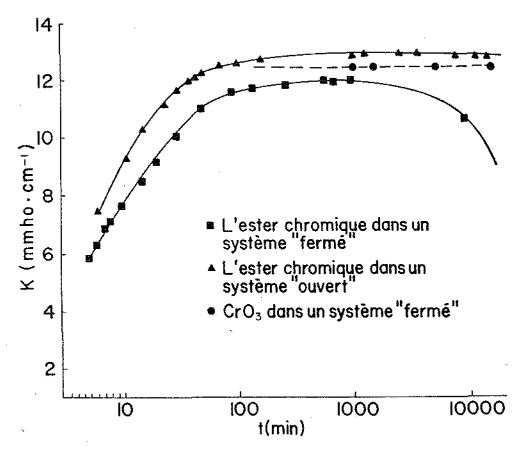


Fig. 1. — Hydrolyse de l'ester chromique en systèmes « ouvert » et « fermé »; stabilité d'une solution aqueuse de CrO_3.

Des essais préliminaires ont permis de constater que la variation de la conductivité d'une solution aqueuse d'ester chromique en fonction du temps (*fig.* 1) dépendait du fait que le système fut « ouvert » ou « fermé ». Nous appelons système « ouvert » celui où les produits d'hydrolyse de l'ester chromique sont en contact direct avec l'atmosphère favorisant ainsi l'évaporation de l'alcool résultant de l'hydrolyse. Dans ces expériences, système « fermé » signifie que le bêcher contenant le mélange réactionnel était recouvert d'un film de paraffine et d'une feuille d'aluminium assurant l'étanchéité entre la solution et l'atmosphère.

Quelques expériences ont indiqué que les quantités relatives d'ester chromique et d'eau ont une influence sur les produits d'hydrolyse. Dans cette étude, nous avons choisi l'utilisation d'une grande quantité d'eau par rapport à l'ester chromique (0,1 à 9,5 g d'ester

dans 1 l d'eau). Ces conditions correspondraient à celles existant dans des systèmes réels utilisant les esters chromiques comme inhibiteurs de corrosion.

La figure 1 montre l'évolution de l'hydrolyse du chromate de di-(méthyl-1 cyclohexyle) en système « fermé » et en système « ouvert ». L'hydrolyse en système « fermé » laisse voir trois régions distinctes pour la variation de la conductivité en fonction du temps. En système « ouvert », la conductivité varie de façon semblable jusqu'à ce que le maximum soit atteint; dès ce moment, elle demeure sensiblement constante.

La figure 1 montre également que la conductivité du CrO_3 dans l'eau, en système « fermé », demeure constante en fonction du temps : les conditions expérimentales sont les mêmes que celles fixées lors de la mesure de la conductivité d'un ester chromique en cours d'hydrolyse. Il a été trouvé que la conductivité maximale de l'ester hydrolysé était pratiquement équivalente à celle d'une solution aqueuse de CrO_3 de concentration égale

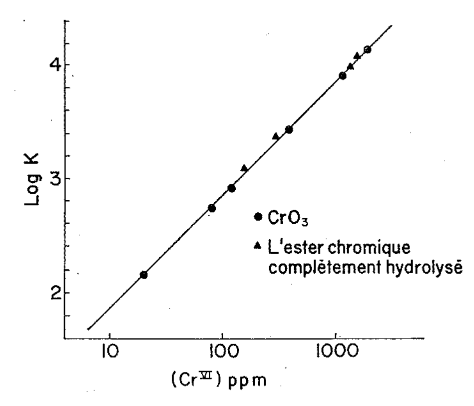


Fig. 2. — Relation entre la conductivité et la concentration en Cr^{VI} de solutions de CrO_3 et d'esters chromiques complètement hydrolysés ($\varkappa$ est exprimé en μmho.cm^{-1}).

en Cr^{VI}. La figure 1 permet aussi de constater que l'hydrolyse est complète après 1 000 mn environ.

Les résultats obtenus permettent de suggérer les explications suivantes (*fig.* 1) :

Dans le système « fermé », la première étape marquée par un accroissement continuel de la conductivité est en accord avec l'hydrolyse progressive de l'ester chromique. La région où il y a une conductivité maximale correspondrait à l'hydrolyse complète, c'est-à-dire, le mélange réactionnel contiendrait alors le méthyl-1 cyclohexanol (ROH) et l'acide chromique :

$$ROCrO_2OR \underset{\substack{H_2O\\(\text{exces})}}{\longrightarrow} 2\,ROH + H_2CrO_4.$$

Cette hypothèse a été vérifiée en mesurant la conductivité de mélanges de méthyl-1 cyclohexanol et d'acide chromique dans l'eau en fonction du temps et en comparant les résultats obtenus à ceux observés lors de l'hydrolyse de l'ester chromique; on obtient alors une courbe qui se compare très bien à celle observée pour l'hydrolyse de l'ester à partir du palier de conductivité maximale.

Enfin, la région comprenant une chute de conductivité après le maximum correspondrait à la réaction d'un acide fort (l'acide chromique) avec une base faible (le méthyl-1 cyclo-

hexanol). Cette réaction est évidemment impossible si on permet l'évaporation du méthyl-1 cyclohexanol dans un système « ouvert ». Cette explication est appuyée par l'observation suivante :

L'extraction du mélange d'hydrolyse à l'aide d'hexane ou d'éther éthylique conduit à la récupération du méthyl-1 cyclohexanol. Il ne se produit donc pas de réaction d'oxydo-réduction pendant l'hydrolyse.

La figure 2 montre une relation linéaire entre la concentration en Cr^{VI} (en p. p. m.) d'une solution aqueuse de CrO_3 et le logarithme de la conductivité exprimée en μmho.cm^{-1}. Si on admet l'hydrolyse complète de l'ester chromique en ions chromates, on obtient la même relation linéaire. Cette observation a été confirmée pour quatre concentrations différentes d'ester hydrolysé. On peut donc conclure que la dissociation complète donne l'acide chromique et l'alcool.

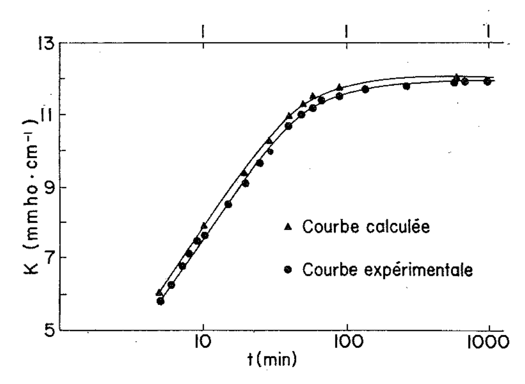


Fig. 3. — Hydrolyse de l'ester chromique.
Courbe calculée : on admet qu'à chaque instant la conductivité n'est due qu'aux ions chromates.

Il est également intéressant d'étudier les ions stables produits durant l'hydrolyse. Nous avons donc admis que le maximum de conductivité correspond à une dissociation complète. L'évolution de la conductivité donnant une idée quant aux taux de dissociation, nous avons posé l'hypothèse que la dissociation progressive donne l'acide chromique et avons calculé la conductivité correspondante (à partir de la droite $\log \varkappa = f(Cr^{VI})$ de CrO_3, *fig.* 2). Les conductivités calculées sont en accord avec les conductivités mesurées (*fig.* 3), ce qui laisse entendre que la dissociation progressive conduit bien à l'acide chromique. Il y a peut-être formation d'un demi-ester, mais la cinétique de formation et la stabilité de ce demi-ester durant l'hydrolyse ne peuvent être suivies par des mesures de conductivité, très probablement à cause de l'instabilité de ce demi-ester.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) L. Cerveny, *Ann. Univ. Ferrara*, Sez 5, Suppl. 4 (2), 1966, p. 701-733.

Département des Sciences appliquées,
Université du Québec
à Chicoutimi,
930 *est, rue Jacques-Cartier,*
Chicoutimi, Québec.

PHOTOCHIMIE. — *Étude cinétique de l'oxydation photosensibilisée d'aldéhydes α-éthyléniques en phase liquide à −10°C.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Carmier** et **Xavier Deglise**, présentée par M. Paul Laffitte.

En mesurant la vitesse de consommation d'oxygène à pression constante, on met en évidence la réaction d'addition de l'oxygène singulet sur deux aldéhydes α-éthyléniques (acroléine et crotonaldéhyde) et on détermine la constante de vitesse de cette réaction à —10°C.

Les aldéhydes α-éthyléniques sont susceptibles de s'oxyder photochimiquement, en phase liquide, sous irradiation ultraviolette 313 nm correspondant à la transition ($n \rightarrow \pi^*$), suivant un mécanisme radicalaire en chaînes ([1]). Il nous a paru intéressant de rechercher ce qui se passerait si au lieu d'exciter l'aldéhyde, nous excitions l'oxygène triplet fondamental à l'état singulet. En effet, contrairement aux aldéhydes saturés tels que l'heptanal et le propanal, pour lesquels nous avons vérifié qu'il n'y avait pas d'oxydation notable par l'oxygène singulet, les aldéhydes α-éthyléniques présentent une double liaison oléfinique sur laquelle l'oxygène singulet est susceptible de s'additionner. D'après Gollnick ([2]), cette réaction doit être relativement difficile, car l'effet attracteur du groupement carbonyle diminue la densité électronique de la liaison éthylénique.

Techniques expérimentales.

L'oxygène singulet est produit au sein de la solution à oxyder par transfert d'énergie entre le sensibilisateur (bleu de méthylène excité à 578 et 546 nm) et l'oxygène « fondamental » dissous par barbotage. Il réagit avec le crotonaldéhyde ou l'acroléine en solution (25 cm^3) à 2,5 à 40 % dans le méthanol ([3]) en présence de 10^{-5} mole.l^{-1} d'hydroquinone (pour éliminer la part d'oxydation thermique par l'oxygène « fondamental »). A la température explorée (—10°C), la tension de vapeur de la phase liquide (crotonaldéhyde, acroléine et méthanol) est négligeable devant la pression d'oxygène (650 mm de mercure).

En employant un montage analogue à celui couramment utilisé au laboratoire pour la photooxydation d'aldéhydes en phase liquide ([1]), on peut mesurer la vitesse d'oxydation en tenant compte du volume d'oxygène consommé au cours du temps et lu sur une microburette (capacité : 10 cm^3).

Le dispositif d'irradiation est constitué par une lampe à vapeur de mercure haute pression « Osram HBO 500 », devant laquelle est placé un filtre chimique (solution de 30 g de bichromate de potassium dans 1 l d'eau) permettant de sélectionner les raies jaune et verte du spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure (578 et 546 nm). Dans ces conditions, seul le sensibilisateur est excité, l'aldéhyde α-éthylénique étant transparent dans ce domaine de longueur d'onde.

Résultats expérimentaux et interprétation. — Le schéma cinétique le plus couramment adopté ([2]) est le suivant :

$$^1S_0 + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1S_1$$

$$^1S_1 \xrightarrow{k_2} {}^1S_0$$

$$^1S_1 \xrightarrow{k_3} {}^3S_1$$

$$^3S_1 \xrightarrow{k_4} {}^1S_0$$

$$^3S_1 + {}^3O_2 \xrightarrow{k_5} {}^1S_0 + {}^1O_2$$

$$^1O_2 \xrightarrow{k_6} {}^3O_2$$

$$^1O_2 + A \xrightarrow{k_7} AO_2$$

$^1S_0$, $^1S_1$ et $^3S_1$ représentant respectivement l'état fondamental singulet, le premier état excité singulet et le premier état excité triplet du sensibilisateur S; $^3O_2$ et $^1O_2$, l'état fondamental triplet et l'état excité singulet de l'oxygène; A et AO_2, l'aldéhyde ou autre substance à oxyder et le composé d'addition avec l'oxygène singulet.

D'après le mécanisme précédent, on a

$$\text{(I)} \qquad V_{AO_2} = V_{^1O_2} \frac{k_7 (A)}{k_7 (A) + k_6},$$

en désignant par V_{AO_2} et $V_{^1O_2}$ les vitesses d'oxydation de l'aldéhyde et de formation d'oxygène singulet respectivement (à intensité lumineuse absorbée I_a constante).

La relation (I) peut encore s'écrire :

$$\text{(II)} \qquad \frac{1}{V_{AO_2}} = \frac{1}{V_{^1O_2}} \left[1 + \frac{\beta}{(A)} \right],$$

en posant $\beta = k_6/k_7$.

Le tracé de $1/V_{AO_2}$ en fonction de $1/(A)$ doit donc donner une droite de pente $\beta/V_{^1O_2}$.

TABLEAU I

Vitesse d'oxydation (V_{AO_2}) *de l'acroléine* (A) *dans le méthanol à* —10°C

% en vol. d'acroléine dans CH_3OH.	2,5	5	10	20	40
(A) (mole.l^{-1})......................	0,37	0,745	1,49	2,98	5,96
1/(A) (mole^{-1}.l)...................	2,68	1,34	0,67	0,34	0,17
$10^7.V_{AO_2}$ [mole (O_2).(cm^3)$^{-1}$.mn^{-1}]..	0,096	0,19	0,40	0,77	1,61
$10^{-7}.1/V_{AO_2}$ [mole (O_2)$^{-1}$.cm^3.mn]...	10,41	5,78	2,50	1,30	0,62

TABLEAU II

Vitesse d'oxydation (V_{AO_2}) *du crotonaldéhyde* (A) *dans le méthanol à* —10°C

% en vol. de crotonaldéhyde dans CH_3OH	2,5	5	10	20	40
(A) (mole.l^{-1}).........................	0,31	0,62	1,24	2,48	4,96
1/(A) (mole^{-1}.l)......................	3,23	1,61	0,81	0,40	0,20
$10^7.V_{AO_2}$ [mole (O_2).(cm^3)$^{-1}$.mn^{-1}].....	0,11	0,24	0,46	0,70	0,77
$10^{-7}.1/V_{AO_2}$ [mole (O_2)$^{-1}$.cm^3.mn]......	9,09	4,17	2,17	1,43	1,29

Les résultats expérimentaux montrent qu'effectivement, dans le cas de l'acroléine (*cf.* tableau I) et du crotonaldéhyde (*cf.* tableau II), on obtient sensiblement des droites en portant $1/V_{AO_2}$ en fonction de 1/(A). Les ordonnées à l'origine trop faibles de ces droites ne permettent pas de déterminer β avec une précision suffisante.

Nous avons donc déterminé au préalable $V_{^1O_2}$ en oxydant le diméthyl-2.5 furanne par l'oxygène singulet [la concentration choisie : 2.10^{-1} mole.l^{-1}, dans le méthanol, est telle que $\beta \ll (A)$, car d'après Young [6], $\beta = 2{,}8.10^{-4}$ mole.l^{-1} pour le diméthyl-2.5 furanne]; dans ce cas, on a alors : $V_{AO_2} \simeq V_{^1O_2}$.

Ayant trouvé $V_{^1O_2} = 2{,}3.10^{-6}$ mole $(O_2).(cm^3)^{-1}.mn^{-1}$, à partir des pentes des droites : $\beta/V_{^1O_2}$, nous obtenons $\beta = 89$ mole.l^{-1} pour l'acroléine et $\beta = 65$ mole.l^{-1} pour le crotonaldéhyde. Comme on a

$$k_6 = 1{,}4.10^5\ s^{-1} \quad (^7),$$

k_7 est égal à $1{,}6.10^3$ l.mole^{-1}.s^{-1} pour l'acroléine et à $2{,}2.10^3$ l.mole^{-1}.s^{-1} pour le crotonaldéhyde.

Les valeurs très élevées de β prouvent que l'oxygène singulet s'additionne difficilement sur la liaison éthylénique d'un aldéhyde α-éthylénique, où la densité électronique est affaiblie par l'effet attracteur du groupement carbonyle.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) X. Deglise, J. Lemaire et M. Niclause, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 23, 1968, p. 793.
(2) K. Gollnick, *Adv. Photochem.*, 6, 1968, p. 1.

(3) La durée de vie de l'oxygène singulet dans le méthanol est relativement faible : 7.10^{-6} s (4), mais ce solvant présente l'avantage sur tous les autres utilisés (5) de dissoudre l'aldéhyde et le sensibilisateur; de plus, sa tension de vapeur est compatible avec des mesures volumiques de consommation d'oxygène.

(4) D. R. Kearns et P. B. Merkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1029.
(5) P. B. Merkel et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5618.
(6) R. H. Young, K. Wehrly et R. L. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5774.
(7) D. R. Adams et F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, 68, 1972, p. 586.

I. N. P. et Université de Nancy I,
Département de Chimie physique
et Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 *du C. N. R. S.,*
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Chromatographie en phase gazeuse. Description d'une nouvelle phase stationnaire dont le solvant est le diacétate du polyéthylèneglycol de masse molaire* 400. Note (*) de MM. **Robert Granger, Moulay Hassane Guermouche, Sid Ahmed Taleb Bendiab, Jean-Pierre Montheard** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un nouveau solvant est décrit et utilisé dans la phase stationnaire d'une chromatographie en phase gazeuse. Il s'agit du polyéthylèneglycol de masse moléculaire 400 que l'on a acétylé avec de l'anhydride acétique, transformant ainsi les deux groupes hydroxyle en groupements acétate. La volatilité de ce nouveau solvant est comparable à celle du polymère initial, et ses propriétés en chromatographie sont intéressantes.

Ainsi, le nouveau solvant permet d'obtenir des temps de rétention plus courts pour les alcools, et plus longs pour les alcanes normaux que les temps des mêmes solutés élués avec le polyéthylèneglycol 400 normal. Ces résultats sont précisés en utilisant les indices de rétention.

Le polyéthylèneglycol est un solvant souvent employé en chromatographie en phase gazeuse pour éluer notamment les alcools.

Notre étude concerne le polyéthylèneglycol de masse molaire 400 que nous avons transformé en un solvant nouveau pour la chromatographie en l'acétylant. Nous décrirons successivement sa préparation, et nous comparerons ensuite sa stabilité thermique et ses propriétés en chromatographie à celles du polyéthylèneglycol 400 normal.

PRÉPARATION DU DIACÉTATE DE POLYÉTHYLÈNEGLYCOL 400. — Le polyéthylèneglycol 400 (liquide) est traité par l'anhydride acétique en présence de pyridine. Après 3 h de chauffage à reflux et évaporation du solvant et de l'anhydride acétique en excès, le polyéthylèneglycol 400 biacétylé (liquide) présente en spectroscopie infrarouge des pics dus aux carbonyles, vers 1 740 cm^{-1}.

VOTATILITÉ DU DIACÉTATE DE POLYÉTHYLÈNE GLYCOL 400. — La volatibilité du polyéthylèneglycol 400 et du diacétate de polyéthylèneglycol 400 a été déterminée en réalisant les thermogrammes avec une thermobalance « Ugine-Eyraud » G 70 (Setaram). Les conditions opératoires sont les mêmes pour les deux produits : vitesse d'élévation de la température : 25°C/h; 200 mg d'échantillon dans la même nacelle; pression atmosphérique.

On a constaté ainsi que la volatilité est sensiblement voisine pour les deux produits, et que la perte de poids est égale à environ 2 % à 100°C, 3 % à 130°C et 4 % à 150°C.

PROPRIÉTÉS DU SOLVANT EN CHROMATOGRAPHIE. — Le solvant et le polyéthylèneglycol 400 ont été utilisés en chromatographie en phase gazeuse avec les conditions opératoires suivantes :

Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7 équipé de thermistances. Gaz vecteur : hélium avec pression constante à l'entrée maintenue à 1,6 atm et pression à la sortie de 1 atm.

Deux colonnes de cuivre : diamètre intérieur 4 mm et extérieur 6 mm et de longueur 2 m.

La colonne 1 est préparée avec le diacétate de polyéthylèneglycol 400 et elle contient 16,61 g de phase stationnaire à 10 % de solvant sur du « Chromosorb 45-60 RZ ».

La colonne 2 est préparée avec le polyéthylèneglycol 400, et elle contient 16,81 g de phase stationnaire à 10 % de solvant sur du « Chromosorb 45-60 RZ ».

Comme nous l'avions précisé (1), le rapport du temps de rétention du soluté corrigé du temps de rétention de l'air soit $(t_r - t_g)$ sur le temps de rétention de l'air t_g, dépend de

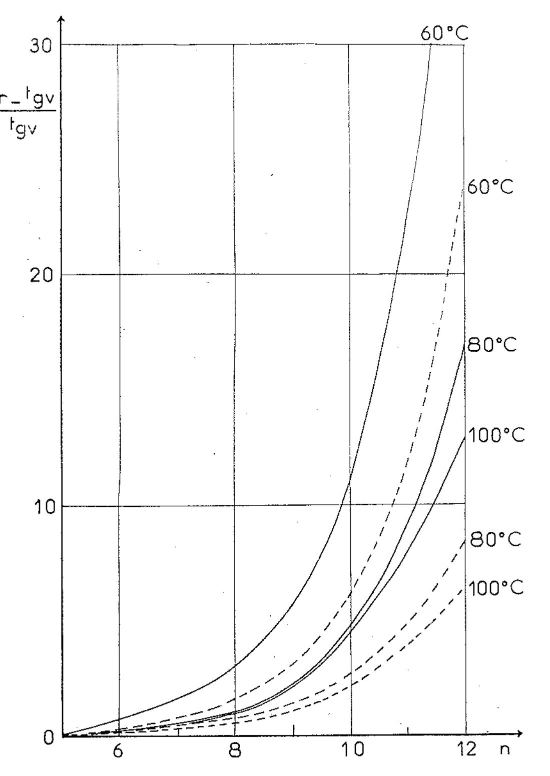


Fig. 1. — Variation du temps de rétention relatif des alcanes.
PEG 400 acétylé : traits pleins; PEG 400 : trait discontinu.

la nature du soluté et du solvant et constitue certainement la grandeur la plus sûre pour caractériser le couple soluté-solvant. Nous présentons donc les résultats concernant la

INDICE DES RÉTENTIONS DES ALCOOLS :

Solvant	Méthanol	Éthanol	*n*-Propanol	*n*-Butanol	(°C) Température
PEG 400 A.	883	913	1 019	1 123	60
PEG 400.	1 007	1 049	1 145	1 246	
PEG 400 A.	880	900	1 010	1 117	80
PEG 400.	1 021	1 044	1 143	1 248	
PEG 400 A.	892	874	981	1 101	100
PEG 400.	1 036	1 052	1 153	1 252	

rétention de solutés sous la forme du rapport $(t_r - t_g)/t_g$ exprimé par gramme de solvant pour les deux colonnes 1 et 2.

Les valeurs obtenues avec les alcanes normaux apparaissent sur la figure 1, et avec les alcools linéaires sur la figure 2, pour les températures d'élution de 60, 80 et 100°C. Nous

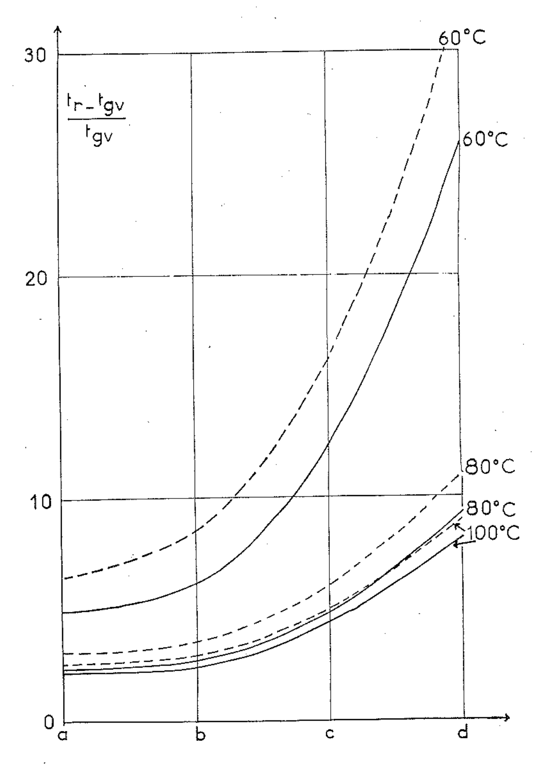


Fig. 2. — Variation du temps de rétention des alcools.
(1) PEG 400 acétylé : trait plein; (2) PEG 400 : trait discontinu.
(*a*) méthanoî; (*b*) éthanol; (*c*) *n*-propanol; (*d*) *n*-butanol.

constatons ainsi sur la courbe 1 que les temps de rétention des alcanes normaux sont plus longs lorsque l'on emploie le diacétate de polyéthylèneglycol 400. Par contre, l'examen de la courbe 2 indique que le solvant proposé provoque un raccourcissement du temps de rétention des alcools.

Nous avons réuni les valeurs des indices de rétention [([2]), ([3])] des alcools linéaires mesurées avec les deux colonnes aux trois températures considérées : 60, 80 et 100°C.

Evidemment, comme nous l'avions dit précédemment, les indices de rétention des alcools sont plus petits avec notre solvant qu'avec le polyéthylèneglycol 400. D'autre part, il faut remarquer que pour chaque solvant, la variation de l'indice de rétention avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool présente une allure très voisine. De plus l'influence de la température sur l'indice de rétention des alcools dépend de la nature du solvant. Ainsi, avec le PEG 400, les valeurs de ces indices de rétention varient peu avec la température,

sauf dans le cas du méthanol pour lequel la variation est croissante. Par contre, avec le PEG 400, les valeurs des indices de tous les alcools décroissent très sensiblement avec la température de l'élution.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) M. M. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatography*, 81, 1973, p. 19.
(2) E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
(3) A. WHERLI et E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 291.
(4) M. M. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatography*, 58, 1971, p. 169.

U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude, à une température voisine de M_s, des relations cristallographiques entre l'austénite et la martensite dans un alliage fer-nickel-carbone.* Note (*)

de MM. **Gérard Metauer** et **Jean-Marie Schissler**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par microscopie électronique et par microdiffraction des électrons montre que les relations d'orientation entre l'austénite et la martensite sont intermédiaires entre celles de Kurdjumov-Sachs (1) et celles de Wassermann-Nishiyama [(2), (3)]. Le plan d'accolement irrationnel est proche du plan $\{123\}_{cfc}$.

L'alliage fer-nickel-carbone utilisé contient 1,15 % de carbone et 9,87 % de nickel en poids. La courbe de dilatométrie différentielle en température régulièrement décroissante depuis l'état homogénéisé (*fig.* 1) montre une brusque discontinuité à 55°C. Cette discontinuité correspond à la formation, avec augmentation de volume, de la martensite.

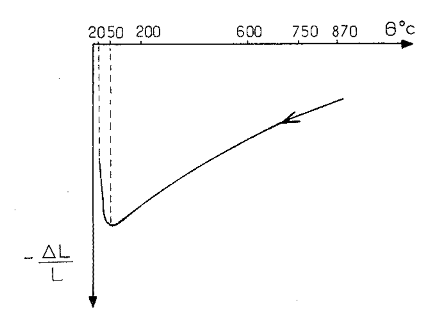
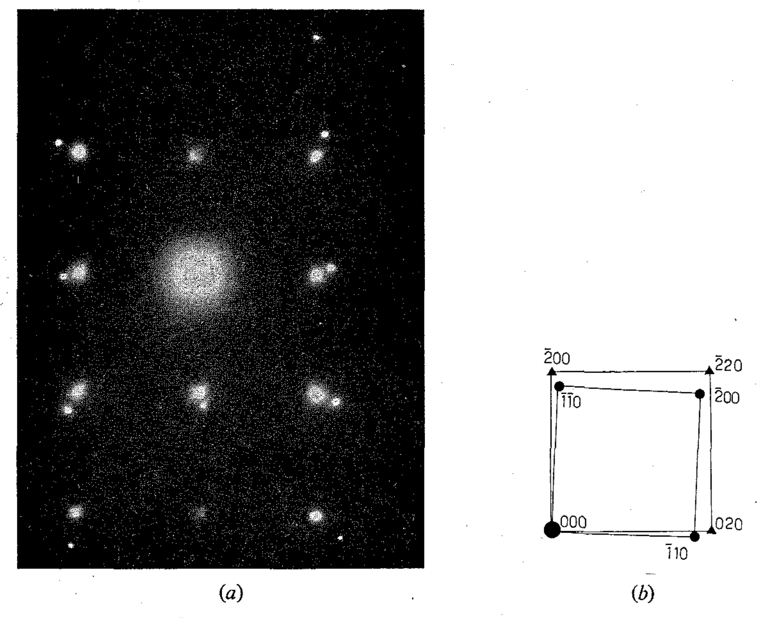


Fig. 1. — Enregistrement dilatométrique en température décroissante à partir de l'état homogénéisé.

Les plaquettes de 20×20×1 mm^3, destinées à l'observation microscopique, sont austénitisées et homogénéisées par maintien de 1 h à 1140°C sous un vide de 10^{-4} Torr. La taille des grains austénitiques est uniforme. L'éloignement des nez perlitique et bainitique permet une vitesse de refroidissement faible jusqu'à une température légèrement supérieure à 55°C suivie d'une trempe brutale dans de l'eau à 20°C.

La température M_s de début de transformation martensitique est très peu différente de la température du bain de trempe ce qui nous permet d'éviter une évolution « d'autorevenu ». Le degré de pénétration dans l'échelle de température M_s—M_f est peu prononcé. Il ne se forme que peu d'aiguilles de martensite, ce qui implique qu'elles prennent naissance dans des conditions identiques de contrainte de la matrice. De plus, l'évolution du paramètre de la phase mère de 55 à 20°C est pratiquement négligeable. La préparation des lames ultra-minces destinées à l'observation par transmission au microscope électronique est conduite de façon à éviter tout phénomène de revenu susceptible de modifier à la fois la structure de la martensite et les relations d'orientation martensite α'-austénite γ.

Les clichés de microdiffraction des électrons (*fig.* 2) montrent que l'austénite et la martensite satisfont à des relations d'orientation intermédiaires entre celles de Kurdjumov-



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Étude des relations d'orientation entre l'austénite et la martensite.
● martensite : axe de zone $[001]_{\alpha'}$; ▲ austénite : axe dezone $[001]_{\gamma}$.

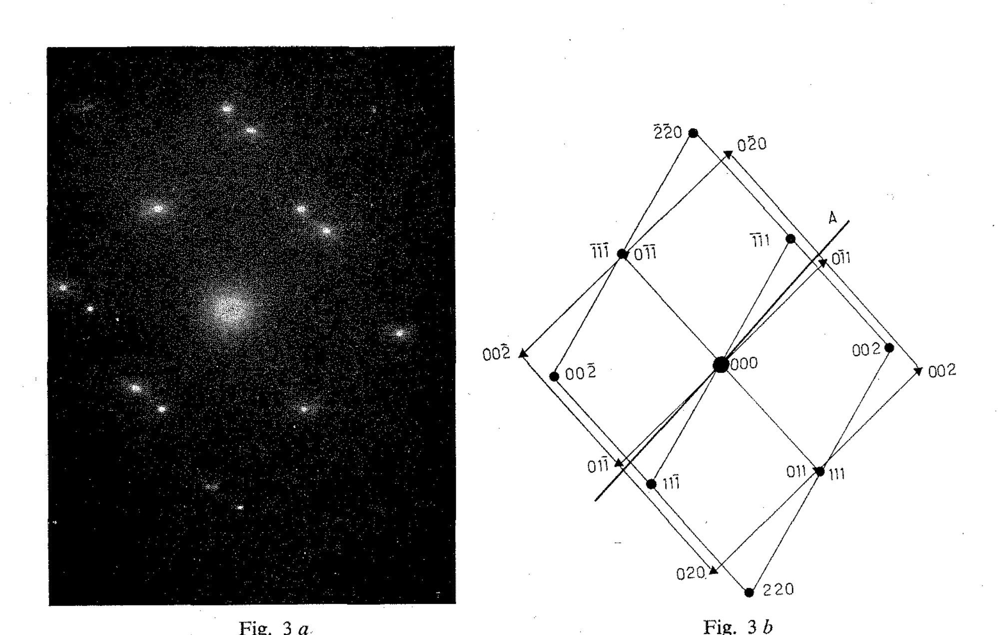


Fig. 3 *a* Fig. 3 *b*

Fig. 3. — Ensemble micrographie-microdiffraction-stéréogramme
utilisé pour déterminer le plan d'accolement.
La trace du plan d'accolement sur le plan de coupe est représentée par la direction A.
▲ *h k l* : martensite; ● *h k l* : austénite.



Fig. 3 *c*

$\bar{1}00$

$\bar{1}\bar{1}0$ $\bar{1}10$

$0\bar{1}0$

$\bar{1}\bar{1}1$

A $0\bar{1}1$

$0\bar{1}0$ 001 010

001

132

B

011 111

$1\bar{1}0$ 110

100

Fig. 3 *d*

Sachs ([1]) et celles de Wassermann-Nishiyama [([2]), ([3])]. Elles sont généralement observées dans le cas où la martensite se forme à basse température. Nous trouvons :

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$$

$$[\bar{1}01]_\gamma \text{ à } 2^\circ \text{ de } [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$$

$$[1\bar{2}1]_\gamma \text{ à } 2^\circ \text{ de } [2\bar{1}1]_{\alpha'}$$

Le plan d'accolement, déterminé à partir de l'étude stéréographique (*fig.* 3) des traces du midrib sur différents plans de coupe, est irrationnel :

$$\vec{p} = (0{,}2555;\ 0{,}7936;\ 0{,}5521)_\gamma.$$

Il se trouve à 1°40 du plan rationnel $(132)_\gamma$ déjà mentionné par M. Oka et C. M. Wayman ([4]) lors de l'étude de la martensite dans un alliage Fe-3 % Cr-1,5 % C. Ce plan d'accolement est à 12°31 du plan moyen $(252)_\gamma$ habituellement observé dans les martensites d'acier au carbone dont la température M_s est supérieure à la température ambiante. Il faut également noter que tous les pôles des plans d'accolement expérimentaux sont compris dans un cône de demi angle au sommet de 1°. Nous attribuons cette faible dispersion au choix même des conditions de formation de la martensite : température M_s très voisine de la température d'observation.

L'analyse fine de la structure interne de la martensite nous permettra de relier les défauts observés au processus qui a donné naissance à cette phase.

(*) Séance du 17 septembre 1973.

([1]) G. Kurdjumov et G. Sachs, *Z. Physik*, 64, 1930, p. 325.
([2]) G. Wassermann, *Arch. für das Eisenhutt.*, 16, 1933, p. 647.
([3]) Z. Nishiyama, *Sc. Rep. Tokohu University*, 23, 1934, p. 638.
([4]) M. Oka et C. M. Wayman, *Trans. A. S. M.*, 62, 1969, p. 820.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy*.

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude de la croissance de films minces d'oxyde à la surface du titane par la méthode ellipsométrique.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Boulben, Serge Demianiw** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'ellipsométrie a été appliquée au problème de la croissance de films minces d'oxyde à la surface du titane entre 300 et 420°C sous une pression de 10 Torr. Excepté à 300°C, la loi cinétique obtenue est parabolique et l'énergie d'activation mesurée est de 37 500 cal/mole. A partir des données sur la nature des défauts dans TiO_2, il est montré que cette énergie d'activation correspond à l'enthalpie de migration des lacunes d'oxygène. On se trouve donc dans un domaine de diffusion extrinsèque et l'application de la théorie de Wagner en tenant compte des impuretés initiales du métal permet de calculer des constantes de vitesse en bon accord avec celles observées.

L'oxydation du titane a donné lieu à de nombreuses études notamment celles de Gulbransen et Andrew (1), Kofstad (2), Stringer (3), Douglass et Van Landuyt (4). Le domaine de température dans lequel nous avons travaillé a été peu exploité. Il convient toutefois de citer les recherches d'Alexander et Pidgeon (5) qui ont étudié la cinétique d'oxydation de poudres à l'aide de la méthode volumétrique.

En ce qui nous concerne, nous avons suivi la croissance des films minces interférentiels ou subinterférentiels par la méthode ellipsométrique, déjà utilisée par G. Dalibard et l'un de nous (6) dans le cas de l'oxydation du niobium. La méthode et l'appareillage ont été décrits et nous rapellerons essentiellement ici la nature des échantillons de titane, leurs conditions de préparation et les résultats observés. Une interprétation de ces derniers sera également donnée.

Le métal utilisé est de l'éponge de titane Kroll dont les impuretés moyennes en parties par millions atomiques sont les suivantes :

O	Cr	Zr	Al	Fe
750	55	89	50	152

Les échantillons polycristallins sous forme de plaquettes d'une surface de l'ordre de 1 cm^2 et d'épaisseur environ 1 mm, sont polis aux papiers abrasifs puis chauffés 24 h sous ultra-vide (10^{-7} à 10^{-8} Torr) à 800°C pour assurer une recristallisation convenable. Ils sont ensuite polis électrolytiquement dans le bain suivant : HF, 70 ml; H_2SO_4, 40 ml; acide lactique, 100 ml; avec une densité de courant de 0,8 à 0,9 A/cm^2. Cette solution déjà utilisée pour le polissage du niobium est la seule qui nous ait donné des états de surfaces excellents contrairement à tous les autres bains décrits antérieurement dans la littérature pour le titane. Un lavage soigné à l'eau puis à l'alcool précède un traitement thermique identique au premier qui complète la préparation de surface.

Les expériences ont toutes été effectuées sous une pression de 10 Torr d'oxygène à des températures allant de 300 à 420°C. Dans tous les cas l'échantillon est porté en température sous vide (10^{-7} Torr) pendant 1 h dans l'enceinte réactionnelle adaptée à l'ellipsomètre. L'oxygène est introduit au début de l'expérience et à partir des mesures optiques on déduit l'indice et l'épaisseur du film d'oxyde. Les résultats expérimentaux sont en fait exploités à l'aide d'un calculateur.

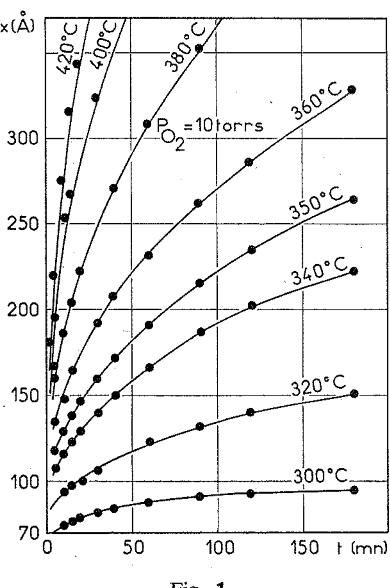


Fig. 1

Dans la figure 1 sont reproduites les courbes cinétiques obtenues sous 10 Torr d'oxygène à des températures comprises entre 300 et 420°C. L'épaisseur en angströms a été portée en ordonnée en fonction du temps exprimé en minutes.

Une analyse mathématique des courbes permet de montrer que celles-ci sont, excepté à 300°C où la loi est logarithmique, des paraboles pour lesquelles il est possible de recalculer exactement l'origine. Le tableau I ci-dessous résume les valeurs des constantes paraboliques aux différentes températures.

Tableau I

0°C......	320	340	350	360	380	400	420
k_p.............	28	90	166	281	637	1 104	2 401

L'énergie d'activation de la réaction E est déterminée en portant log k en fonction de 1/T°K. Les points obtenus s'alignent sur une droite dont la pente donne E = 37 500 cal/mole.

L'interprétation des résultats précédents a été tentée à l'aide de la théorie de Wagner [6]. Il convient d'indiquer que la nature de l'oxyde formé a été déterminée par P. Crémery [7] par diffraction d'électrons rapides et correspond à du rutile (TiO_2). Dans les conditions de nos essais la diffusion de l'oxygène dans le métal peut être considérée comme peu importante.

L'ensemble des travaux concernant la formation des défauts dans TiO_2 a été résumé par Kofstad [8]. A haute température, 1100°C par exemple, on connait les constantes des équilibres de formation de lacunes d'oxygène $Vo^{\bullet\bullet}$ (avec deux charges positives) de $Ti^{\bullet\bullet\bullet}$ et $Ti^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ interstitiels. Pour la réaction : O_0 (position normale, dans le réseau) $\rightleftarrows Vo^{\bullet\bullet} + 2\,e^- + 1/2\,O_2$; $K_v = 4.10^{-2}$ exp $(-105\,000/RT)$.

La fraction de lacunes par mole de TiO_2 est donc proportionnelle à haute température à $P_{O_2}^{-1/6}$ et au facteur exp (−35 000/RT).

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans TiO_2 à 450 Torr et 1100°C est donné par l'expression (2) : $D_0 = 1,1 \exp(-73\,000/RT)$.

L'énergie d'activation fait intervenir dans le domaine intrinsèque à 1100°C, à la fois la formation des lacunes et la migration de celles-ci et on voit que l'enthalpie de migration

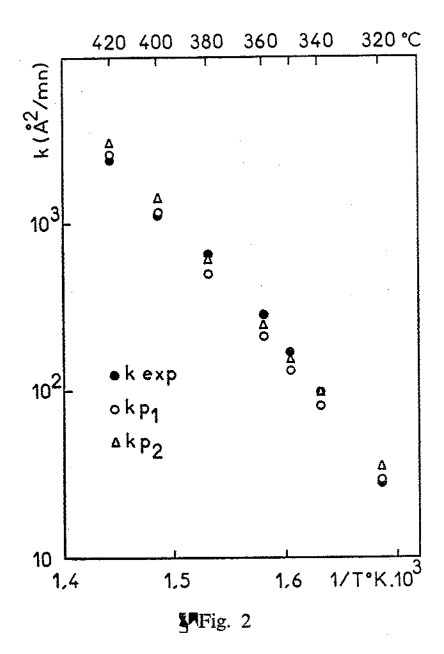


Fig. 2

doit être égale à 73 000−35 000 = 38 000 cal/mole. On déduit des données la valeur des coefficients de diffusion des lacunes $D_v = 0,375 \exp(-38\,000/RT)$.

On voit que l'énergie d'activation pour D_v correspond pratiquement à celle trouvée expérimentalement pour la croissance des films minces d'oxyde dans nos expériences. Nous avons donc été conduits à supposer que l'on a un phénomène où n'intervient que l'énergie de migration des lacunes au cours de la croissance du film, c'est-à-dire une diffusion extrinsèque.

La théorie de Wagner nous donne alors k_t (molécules réelles par centimètre carré et par seconde à l'épaisseur 1 cm) sous la forme suivante dans le cas de TiO_2 :

$$k_t = -\frac{1}{4} D_v \,|\, Vo^{\cdot\cdot} \,|\, \ln P_{O_2}^{(i)},$$

$|\, Vo^{\cdot\cdot} \,|$ représente ici la concentration en lacunes par centimètre cube et $P_{O_2}^{(i)}$ la pression de dissociation à l'interface métal-oxyde est calculée à partir de l'équilibre de dissociation de TiO_2 ; $|\, Vo^{\cdot\cdot} \,|$ calculée à partir des concentrations en impuretés, Al, Fe, Cr supposées passer à l'état d'ions dans l'oxyde, donne une concentration de lacunes de 4,12 ou $4,94.10^{18}/cm^3$ selon que l'on considère que le fer est en totalité trivalent, ou qu'un tiers de celui-ci est bivalent.

De k_t on peut déduire facilement la constante parabolique k_p (en $Å^2$/mn) pour la croissance du film. Le tableau II suivant résume la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques :

k_{p_1} dans le cas où tout le fer est trivalent;

k_{p_2} dans le cas où 1/3 du fer est bivalent et 2/3 du fer est trivalent.

TABLEAU II

	T (°C)						
k ($Å^2$/mn)	320	340	350	360	380	400	420
k_{p_1}	29	80	130	207	496	1 164	2 550
k_{p_2}	35	97	156	248	606	1 392	3 048
$k_{r_{exp}}$	28	96	166	281	637	1 104	2 401

Dans la figure 2 ont été portées les valeurs de log k expérimentales et théoriques en fonction de $1/T°K \times 10^3$. On voit que les points obtenus à chaque température sont proches les uns des autres.

La méthode ellipsométrique à haute température s'est révélée en définitive dans le cas de l'étude de l'oxydation du titane une technique très précieuse pour suivre la croissance des films minces. Elle permet d'atteindre non seulement les lois cinétiques mais des données comme l'enthalpie de migration des lacunes d'oxygène avec une bonne précision.

Il nous paraît qu'elle peut conduire de ce fait à une meilleure connaissance des oxydes eux-mêmes aux températures moyennes.

Il convient d'insister en terminant sur la qualité des prévisions fournies dans ce cas par la théorie de Wagner, à condition de tenir compte des traces d'impuretés contenues dans le métal de départ.

(*) Séance du 24 septembre 1973.

(1) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 96, n° 6, 1949, p. 364-376.

(2) P. KOFSTAD, *High temperature Oxidation of metals*, John Wiley and Sons, New York, 1966, chap. VI, p. 169-178; chap. IV et V, p. 88-144.

(3) J. STRINGER, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 758-766.

(4) P. L. DOUGLASS et S. VAN LANDUYT, *Acta Metallurgica*, 14, n° 4, 1966, p. 491-503.

(5) W. A. ALEXANDER et L. M. PIDGEON, *Can. J. Res.*, 28, 1949, sect. B, p. 60-72.

(6) G. DALIBARD et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 831.

(7) P. CRÉMERY, *Thèse 3e cycle*, Orléans, 1973.

(8) P. KOFSTAD, *Non stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductance in Binary Metal-Oxyde*, Wiley Interscience, New-York, 1972, chap. 8, p. 137-158 et *J. Less. Common. Metals*, 13, 1967, p. 635.

C. R. C. C. H. T. (C. N. R. S.)
et Laboratoire de Chimie des Solides
de la Faculté des Sciences
d'Orléans,
45045 *Orléans-Cedex*

Laboratoire d'Optique des Solides,
Université de Paris VI.

MÉTALLURGIE. — *Influence de l'aire des échantillons utilisés sur la valeur du potentiel d'amorçage de piqûres d'un acier inoxydable du type* Cr 18 %-Ni 10 %. Note (*) de MM. **Georges Daufin** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le potentiel d'amorçage de piqûres [1] est un des critères électrochimiques fondamentaux qui caractérise la susceptibilité d'un métal à la corrosion par piqûres [2]. La détermination de ce potentiel s'accompagne généralement d'une dispersion très élevée [3]. Parmi les nombreux facteurs pouvant contribuer à cette dispersion, il nous a paru intéressant d'étudier

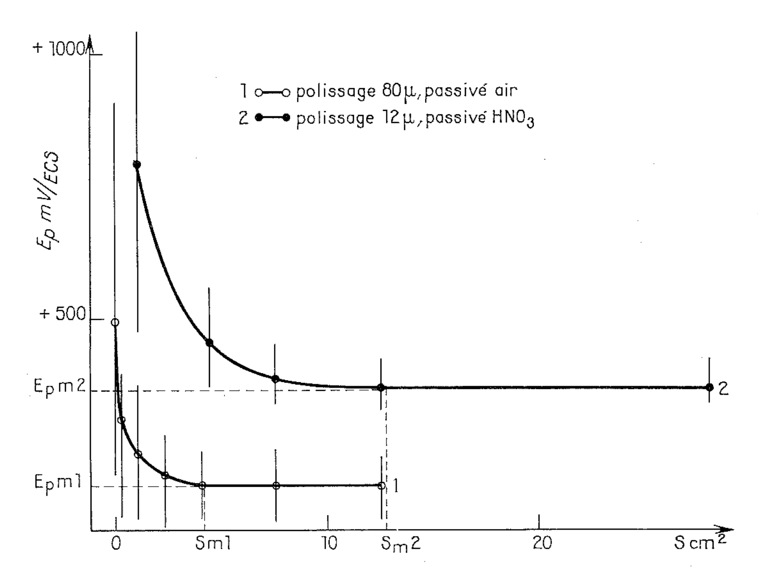


Fig. 1. — Variations du potentiel d'amorçage de piqûres (E_p) en fonction de l'aire éprouvée (S).

l'influence de l'aire de l'échantillon sur la valeur du potentiel d'amorçage de piqûres (E_p) et sur la dispersion des résultats.

Des échantillons d'acier inoxydable du type Z_6 CN 18-10, hypertrempé, laminé à froid, sont polis mécaniquement sous eau, soit au papier de granulométrie 80 µ puis passivés à l'air humide, soit au papier de granulométrie 12 µ puis passivés dans l'acide nitrique. Un cache plastique adhésif permet d'étudier des aires comprises entre 0,01 et 28 cm².

Des courbes de polarisation globales potentiocinétiques (500 mV/h) tracées dans une solution de chlorure de sodium (30 g/l) agitée et désaérée, à 25°C, permettent de déterminer E_p. Pour une aire donnée, 10 déterminations sont effectuées. A partir des résultats expérimentaux, nous calculons le potentiel d'amorçage de piqûres moyen ($\bar{E}_p$) et l'écart type σ correspondant à chaque série [4] et nous en représentons les variations en fonction de l'aire éprouvée.

Nous constatons (*fig.* 1) que $\bar{E}_p$ diminue tout d'abord lorsque l'aire augmente puis atteint ensuite une valeur $\bar{E}_p\,m$ pratiquement indépendante de l'augmentation de l'aire.

Dans le cas où la susceptibilité de l'acier inoxydable à la corrosion est la plus grande (courbe 1), $\overline{E}_p m_1 = +190$ mV est pratiquement atteint pour une aire de 4 cm^2 environ. Dans l'autre cas (courbe 2), $\overline{E}_p m_2 = +370$ mV est obtenu à partir de 12,5 cm^2 environ. Ainsi, plus $\overline{E}_p m$ est noble, plus l'aire minimale (S_m) nécessaire pour le déterminer est grande. On constate par ailleurs que les valeurs extrêmes déterminées au sein de chaque série varient peu à partir d'une aire suffisamment grande (voisine de S_m). La figure 2 indique que l'écart type diminue tout d'abord très fortement lorsque l'aire augmente pour atteindre une valeur pratiquement constante à partir d'une aire voisine de S_m également.

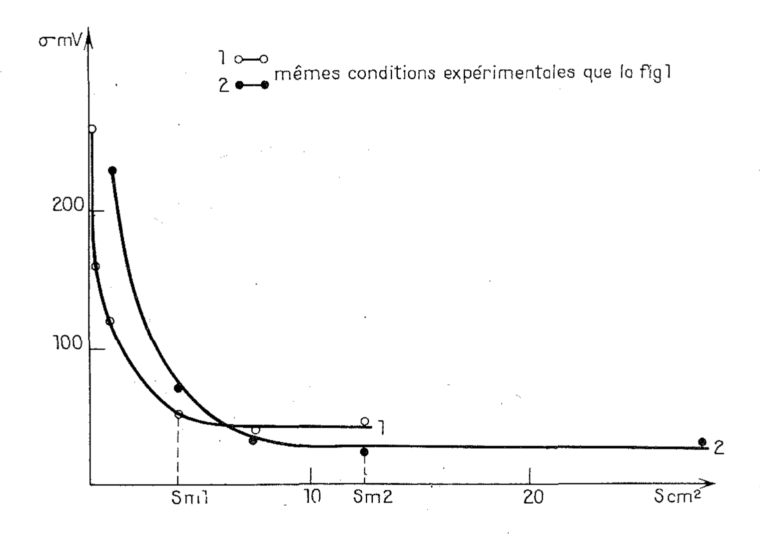


Fig. 2. — Variations de l'écart type (σ) en fonction de l'aire éprouvée (S).

Ces résultats peuvent être interprêtés en supposant que, dans des conditions données, il existe à la surface de l'alliage un certain nombre de sites susceptibles de conduire à l'amorçage de piqûres à un potentiel E_p donné. Il existe, en particulier, au moins un site correspondant au potentiel de piqûres intrinsèque de l'alliage ($E_p i$), potentiel le moins noble pour lequel une piqûre au moins apparaîtra.

Ainsi, pour des aires petites ($< S_m$), la probabilité de rencontrer ce site est très faible. Il n'existe alors que très peu de chances de mesurer $E_p i$, de sorte que $\overline{E}_p$ est nettement plus noble que $E_p i$ et que l'écart type σ est très élevé. Ensuite, lorsque l'aire augmente, la probabilité de rencontrer ce site s'accroît de sorte que l'on obtient au moins une fois $E_p i$, si bien que pour des aires suffisamment grandes ($> S_m$) on obtient $\overline{E}_p \neq E_p m \neq E_p i$. On peut estimer dans ces conditions que $\overline{E}_p m$ constitue une valeur représentative du comportement de l'alliage. Une dispersion, faible certes, subsiste cependant, alors qu'on pourrait s'attendre à obtenir $\sigma \neq 0$. Nous pensons que la dispersion de E_p autour de la moyenne $\overline{E}_p m$ est la conséquence d'un certain nombre de variations existant d'une détermination à l'autre dans les caractéristiques microgéométriques et physicochimiques de l'état de surface, les périodes d'induction des piqûres qui se forment, l'agitation du liquide corrosif, etc.

Enfin l'hypothèse émise permet d'interpréter pourquoi plus la résistance aux piqûres est importante (sites d'amorçage de piqûres très peu nombreux), plus la surface à utiliser pour obtenir $\overline{E}_p\, m$ est grande.

Ces résultats et leur interprétation permettent d'expliquer la reproductibilité très médiocre des résultats obtenus en utilisant de petites surfaces (3), en particulier pour des aciers contenant peu d'inclusions (5). On connaît, en effet, le rôle privilégié joué par les inclusions dans la constitution des sites d'amorçage de piqûres [(6), (7)].

En conclusion, cette étude montre qu'il est possible de déterminer, d'une manière bien reproductible, une valeur moyenne du potentiel d'amorçage de piqûres très voisine du potentiel de piqûres intrinsèque à condition d'utiliser une aire suffisamment grande. Cette aire est d'autant plus grande que la résistance aux piqûres est élevée. Compte tenu des difficultés rencontrées pour utiliser au laboratoire des échantillons de plusieurs dizaines de centimètres carrés, il paraît convenable d'effectuer plusieurs déterminations (5 à 10 selon le cas) avec des aires de l'ordre de 10 cm² et de tenir compte de la valeur moyenne obtenue.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) Z. Szklarska-Smialowska et M. Janik Czachor, *Corr. Sc.*, 11 (12), 1971, p. 901-914.
(2) B. E. Wilde et E. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (6), 1970, p. 175-179.
(3) J. M. Defranoux, *Corr. Sc.*, 3, 1963, p. 75-86.
(4) A. Vassereau, *Méthodes statistiques en biologie et agronomie*, Baillière, Paris, 1960.
(5) M. Janik-Czachor, G. H. Wagner et A. Desestret, *Corr. Fr.*, 19 (5), 1971, p. 249-255.
(6) G. H. Wagner, A. Desestret, H. Coriou et L. Grall, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1393.
(7) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1097.

G. D. : *Laboratoire de Recherches de Technologie laitière, 65, rue de Saint-Brieuc, 35042 Rennes-Cedex*;

J. T. : *Laboratoire de Génie chimique et Corrosion, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.*

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. – *Détermination de l'activité thermodynamique des constituants du système* Fe-Mn *liquide par une méthode d'entraînement.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Steiler, Paul Riboud, Marc Onillon** et **Michel Olette,** présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude thermodynamique du système Fe-Mn par une méthode d'entraînement a montré que l'alliage liquide, à 1 873 K, obéit aux équations des solutions régulières, et qu'il présente une déviation légèrement positive à la loi de Raoult ($\gamma^{\infty}_{Mn} = 1,47$).

La mesure des activités thermodynamiques des constituants de l'alliage liquide Fe-Mn vers 1600°C n'a fait l'objet que de deux études récentes, l'une mettant en œuvre des piles de concentration ([1]), l'autre utilisant une méthode de mesure des pressions de vapeur par entraînement gazeux ([2]). Les auteurs s'accordent à trouver le mélange peu éloigné

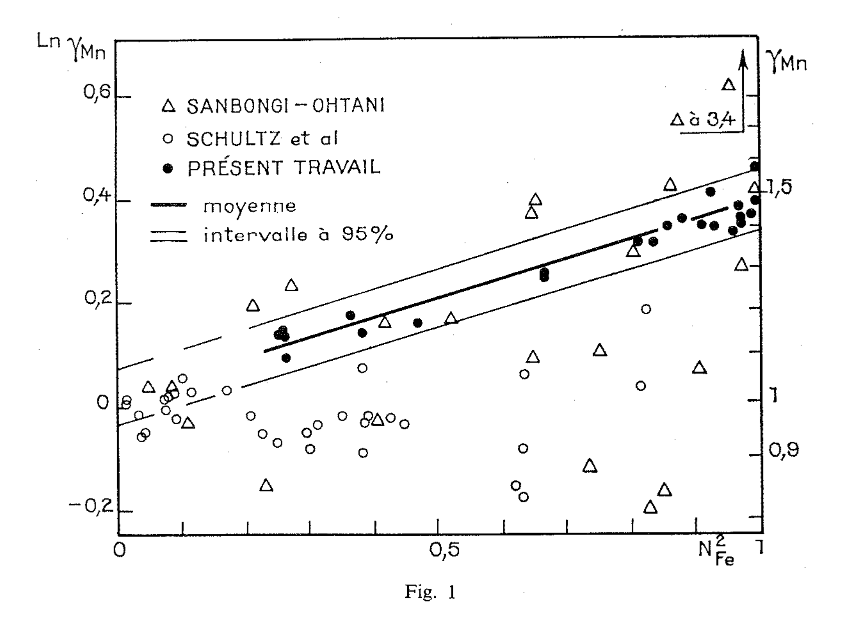


Fig. 1

de l'idéalité; cependant, la dispersion de ces résultats expérimentaux est telle que même le sens de la déviation à la loi de Raoult n'est pas connu avec certitude.

Nous avons étudié ce système par une méthode d'entraînement de la vapeur métallique par un gaz inerte ([3]). Le principe consiste à faire lécher la surface de l'alliage par un gaz inerte circulant à un débit tel qu'il puisse s'établir un équilibre. Le gaz, après avoir entraîné la vapeur surmontant la phase condensée, est recueilli en aval dans une portion froide de l'appareillage permettant la condensation des espèces métalliques aux fins d'analyse chimique, après dissolution.

Les résultats expérimentaux ont été interprétés selon deux approches différentes. La première permet de calculer la pression partielle du manganèse dans la phase vapeur assimilée à un gaz parfait par

$$(1)\qquad P_{Mn} = \frac{n_{Mn}}{n_G}\left[1-\frac{n_{Mn}}{n_G}\right]P_t = \gamma_{Mn}\, P^0_{Mn}\, N^l_{Mn}, \qquad \text{puisque} \quad n_{Fe} \ll n_{Mn} \ll n_G;$$

P^0_i : pression de vapeur de i pur; P_t : pression totale; n_G : nombre de moles du gaz d'entraînement; γ_i : coefficient d'activité de i; N^l_i : fraction atomique de i dans le bain; n_i : nombre d'atome-grammes de i dans la vapeur à l'équilibre.

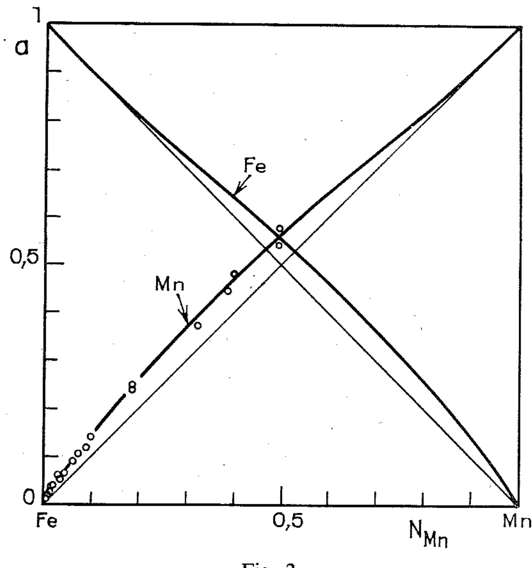


Fig. 2

Il est toutefois nécessaire de s'assurer que les résultats ne dépendent pas du débit du gaz d'entraînement.

La seconde permet de s'affranchir de cette restriction et fournit le rapport des coefficients d'activité du manganèse et du fer à partir des quantités évaporées de chaque élément par l'équation suivante :

$$(2)\qquad \frac{\gamma_{Mn}}{\gamma_{Fe}} = \frac{n_{Mn}\ N^l_{Fe}\ P^0_{Fe}}{n_{Fe}\ N^l_{Mn}\ P^0_{Mn}}.$$

Toutefois, en raison de la très grande volatilité du manganèse comparée à celle du fer, à 1600°C, sa teneur dans la vapeur est beaucoup plus importante que dans le bain et l'équation (2) devient inutilisable dès que l'alliage étudié contient plus de 15 % de manganèse.

Deux groupes d'expériences ont été effectués dans des fours à enroulement de molybdène, maintenus à 1 873 ± 2 K. Le gaz d'entraînement était un mélange argon-hydrogène (5 %) purifié par la vapeur de magnésium à 700°C; la pression partielle d'oxygène, contrôlée en continu par une pile à électrolyte solide se situait vers 10^{-14} atm à 1600°C; la teneur en oxygène dissous variait de 20 à 50 parties par million.

En solution diluée en manganèse, nos résultats expérimentaux ont été interprétés aussi bien par l'équation (1) que par l'équation (2), alors que pour les teneurs en manganèse supérieures à 15 %, seule l'équation (1) pouvait être utilisée.

Au préalable, nous avons vérifié l'appareillage et la méthode en mesurant la pression de vapeur du manganèse pur à 1 873 K. La valeur trouvée : 0,0545 atm ($\Delta H^0_{298,15,\, vap.}$ = 67 550 cal/at-g) est en excellent accord avec celle proposée par Hultgren et coll. [4] ($\Delta H^0_{298,15,\, vap.}$ = 66 700 ± 1 000 cal/at-g). Toutefois, en raison du petit nombre d'expériences effectuées sur le manganèse pur, nous avons préféré, pour les calculs ultérieurs, la valeur moyenne fournie par Hultgren et coll. [4].

TABLEAU I

Grandeurs partielles molaires relatives à l'alliage liquide Fe-Mn *à* 1873 K

N_{Mn}	a_{Mn}	γ_{Mn}	$\overline{\Delta G}^{xs}_{Mn}$ (cal/at-g)	a_{Fe}	γ_{Fe}	$\overline{\Delta G}^{xs}_{Fe}$ (cal/at-g)
0,00	0,000	$1,47_6$	1450	1,000	1,000	0
0,10	0,137	$1,37_1$	1174	0,904	$1,00_4$	14
0,20	0,257	$1,28_6$	928	0,813	$1,01_6$	58
0,30	0,363	$1,21_1$	711	0,725	$1,03_6$	130
0,40	0,460	$1,15_1$	522	0,638	$1,06_4$	232
0,50	0,552	$1,10_3$	363	0,552	$1,10_3$	363
0,60	0,638	$1,06_4$	232	0,460	$1,15_1$	522
0,70	0,725	$1,03_6$	130	0,363	$1,21_1$	711
0,80	0,813	$1,01_6$	58	0,257	$1,28_6$	928
0,90	0,904	$1,00_4$	14	0,137	$1,37_1$	1174
1,00	1,000	1,00	0	0,000	$1,47_6$	1450

TABLEAU II

Propriétés thermodynamiques du manganèse dans la solution diluée Fe-Mn *à* 1873 K

	Sanbongi-Ohtani [1] (1863 K)	Schultz et coll. [2] (1811 K)	Présent travail (1873 K)	
			Équation (1)	Équation (2)
γ^{∞}_{Mn}	1,4 ± 0,3 (*)	0,9	1,463 ± 0,035 (*)	1,46 ± 0,16 (*)
$\overline{\Delta G}^{xs\infty}_{Mn}$ (cal/at-g)	1280 ± 1000 (*)	—420	1405 ± 85 (*)	1400 ± 400 (*)
ε^{Mn}_{Mn}	—0,8 ± 0,9 (*)	-	—0,70 ± 0,11 (*)	Non significatif

(*) Le demi-intervalle de confiance indiqué est égal à $t\,\sigma/\sqrt{n}$, le « t » de Student-Fisher correspondant à un niveau de confiance de 99 %.

La figure 1 permet de comparer les résultats issus de l'équation (1) avec ceux de précédentes déterminations. L'ensemble de nos points expérimentaux met en évidence, dans le domaine de composition étudié, une dépendance linéaire entre Ln γ_{Mn} et N^2_{Fe}, qui vérifie la relation

(3) $$\mathrm{Ln}\,\gamma_{Mn} = 0{,}352.(1-N_{Mn})^2 + 0{,}027 \pm 0{,}056^{*}.$$

Une revue critique de nos résultats [3], tenant compte de l'incertitude expérimentale de nos mesures, permet de conclure à la régularité de la solution Fe-Mn à 1 873 K, en accord avec les équations

(4) $$\mathrm{Ln}\,\gamma_{Mn} = 0{,}389.(1-N_{Mn})^2 \quad \text{et} \quad \mathrm{Ln}\,\gamma_{Fe} = 0{,}389.N^2_{Mn}.$$

L'interprétation en solution diluée par l'équation (2) conduit à des résultats non significativement différents des précédents, mais sensiblement plus dispersés.

Le tableau I présente les valeurs proposées des grandeurs de mélange issues de nos résultats expérimentaux après lissage, l'état standard de référence pour chaque constituant étant le corps pur liquide; le diagramme d'activité correspondant apparaît sur la figure 2; il met en évidence, une déviation positive à la loi de Raoult légèrement plus marquée que celle indiquée par les auteurs cités (tableau II), qui, en fait, ne pouvaient conclure définitivement à un écart significatif à l'idéalité.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) K. Sanbongi et M. Ohtani, *Sc. Rep. Research Inst. Tohoku Univ.*, A 7, 1955, p. 204-209.

(2) C. W. Schultz, N. Riazance et S. L. Payne, U. S. Bureau of Mines, Rep. Investigation, 1966, R. I. 6807.

(3) J. M. Steiler, *Thèse de Docteur-Ingénieur* nº A. O. 7623, Université de Nancy I, 25 septembre 1972.

(4) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, J. Wiley, New York, supplément 7, 1967.

Institut de Recherches de la Sidérurgie Française,
57210 *Maizières-les-Metz.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Acidité de certains composés intéressant la polymérisation des lactames et des N-carboxyanhydrides d'α-aminoacides.* Note (*)

de Mlle **Ariette Caillet**, Mme **Denise Bauer**, MM. **Gérard Froyer** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Le caractère aprotonique du diméthoxy-1.2 éthane et le bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans ce milieu, ont permis de déterminer potentiométriquement les propriétés acido-basiques de différents composés du type amide cyclique. L'α-pyrrolidone, l'α-pipéridone et l'ε-caprolactame ont des niveaux d'acidité comparables ($30 < pK_A < 33$), le N-carboxyanhydride (NCA) de l'acide α-aminoisobutyrique, l'oxazolidone-2, la N-méthylhydantoïne sont des acides légèrement moins faibles (pK_A = 18,9, 22,4 et 23,4).

Ces résultats sont exploités en vue de l'établissement des mécanismes de polymérisation anionique par ouverture de cycle des NCA.

La polymérisation des N-carboxyanhydrides (NCA) d'α-aminoacides amorcée par les amines tertiaires, est influencée par la présence d'oxazolidone-2, de N-méthylhydantoïne, ou de divers lactames tels que l'α-pyrrolidone, l'ε-caprolactame ou l'α-pipéridone [(1), (2)].

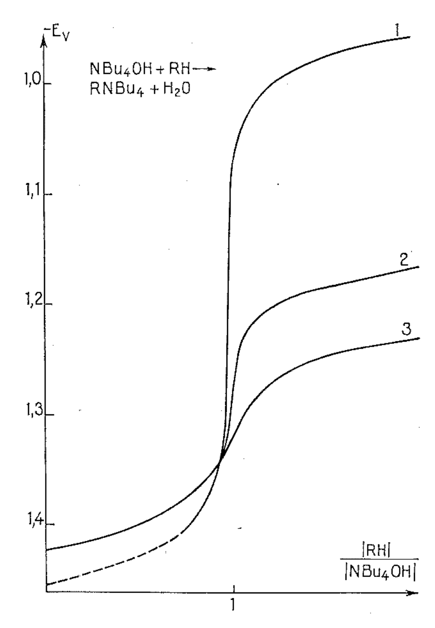


Fig. 1. — Neutralisation de solution environ 5.10^{-3} M de NBu_4OH par des solutions 10^{-1} M dans le DME de :

(1) N-carboxyanhydride de l'acide α-aminoisobutyrique;

(2) oxazolidone-2;

(3) N-méthylhydantoïne.

On peut penser que les niveaux d'acidité de ces divers composés permettent d'expliquer en partie les différences constatées dans leur comportement vis-à-vis de la cinétique de polymérisation et de préciser des points demeurés obscurs dans le mécanisme [(3), (4)].

1. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ACIDOBASIQUES DE CES COMPOSÉS. — Le diméthoxy-1.2 éthane (DME), $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ est un solvant particulièrement adapté à notre étude. Il permet, en effet, d'obtenir des solutions hyper-basiques stables et, par suite, de titrer des acides très faibles.

La méthode utilisée est la potentiométrie à courant nul, à l'aide de l'électrode à hydrogène : on suit la différence de potentiel entre cette électrode et une électrode de référence ([5]), lors d'additions de l'acide étudié à une base préalablement introduite dans le milieu. Il est aisé, à partir de ces potentiels, d'en déduire le pH des solutions ([7]).

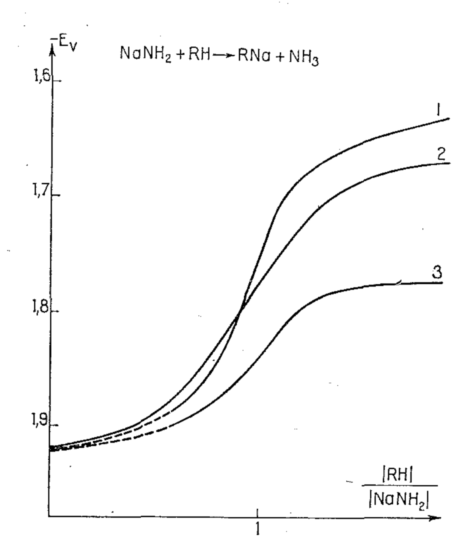


Fig. 2. — Neutralisation de solution environ 10^{-1} M de $NaNH_2$ en présence de cryptate (2, 2, 1) par des solutions 1 M dans le DME de : (1) α-pyrrolidone; (2) ε-caprolactame; (3) α-pipéridone.

L'oxazolidone-2, la N-méthylhydantoïne et le NCA de l'acide α-aminoisobutyrique, présentent des propriétés acides moins faibles que celles des lactames. Ils ont pu être titrés en utilisant l'hydroxyde de tétrabutylammonium. Cette base limitant le domaine d'étude à 30 unités de pH, une base plus forte s'est avérée nécessaire pour la détermination de l'acidité des autres composés. Dans ce dernier cas, nous avons utilisé l'amidure de sodium en présence de cryptates [([8]), ([9])].

1° La figure 1 représente les courbes de titrage de l'hydroxyde de tétrabutylammonium par les composés RH cités précédemment. Dans la première partie de ces courbes, le pH est imposé par le couple acide-base, H_2O/NBu_4OH; dans la deuxième partie, ce sont respectivement les systèmes RH et leur base conjuguée NBu_4R, qui imposent le pH de la solution.

Une constante d'acidité pK_A caractéristique de chaque couple est déduite de l'analyse mathématique de la seconde partie de la courbe de titrage. La valeur pH 0 est attribuée à une solution molaire d'acide perchlorique. Cet acide est fort dans le milieu considéré ([7]).

2° Des courbes similaires sont obtenues dans le cas des lactames (*fig.* 2). La base utilisée est l'amidure de sodium rendue soluble dans le DME par addition de cryptate (2, 2, 1) ([10]) qui complexe le cation sodium.

2. Résultats. — Le tableau rassemble les résultats que nous avons obtenus :

Tableau

Composés étudiés	pK$_A$ (— log K$_A^*$) dans le DME — Base : NBu$_4$OH	pK$_A$ (— log K$_A^*$) dans le DME — Base : NaNH$_2$
N-carboxyanhydride de l'acide α-amino-isobutyrique	18,9 ± 0,5	– –
Oxazolidone-2	22,4 ± 0,5	–
N-méthylhydantoïne	23,4 ± 0,5	–
α-pyrrolidone	–	30,7 ± 0,5
ε-caprolactame	–	31,3 ± 0,5
α-pipéridone (**)	–	≃ 33

(*) $K_A = |H^+ClO_4^-|\,|M^+R^-| / |RH|\,|M^+ClO_4^-|$ avec $M \equiv Na^+$ ou NBu_4^+.

(**) La mauvaise analyse de la courbe expérimentale peut laisser supposer l'existence de réactions secondaires (précipitation).

3. Discussion. — L'espèce la plus acide est le NCA de l'acide α-aminoisobutyrique. Il convient ensuite de considérer deux catégories de corps.

L'oxazolidone-2 et la N-méthylhydantoïne ont des constantes d'acidité qui ne diffèrent que de 4 et 5 unités de celle du NCA.

Les lactames forment une famille d'acides beaucoup plus faibles; leurs constantes d'acidité sont très voisines et s'éloignent de plus de 10 unités de celle du NCA de notre aminoacide.

Cette différence se retrouve dans le comportement de ces deux classes de produits vis-à-vis de la cinétique de polymérisation des NCA : le groupe de composés dont l'acidité se rapproche le plus de celle du N-carboxyanhydride produit un effet accélérateur de la polymérisation, alors que les lactames sont sans action vis-à-vis de la vitesse de réaction [1].

Le classement des lactames selon leur acidité décroissante (mis à part l'α-pipéridone pour les raisons indiquées dans le tableau) est en bon accord avec celui qu'on peut déduire de leur vitesse d'hydrolyse alcaline [11].

Nous n'avons pu déterminer la valeur du pK pour les NCA des aminoacides naturels, notamment la glycine et l'alanine, en raison de la facilité de polymérisation de ces NCA. Toutefois, on peut penser qu'elles sont plus faibles que la valeur trouvée pour le NCA de notre aminoacide.

Enfin, il est intéressant de constater que les lactames dont le pK_A est au voisinage de 30 ne donnent pas leur anion par l'action d'amines tertiaires et exigent l'emploi d'un catalyseur plus basique, alors que les NCA se polymérisent facilement dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) G. Froyer, *Thèse de 3e cycle*, Université Paris VI (prévue 1974).

(2) H. Sekiguchi et G. Froyer, *Symposium international sur les Macromolécules*, Communication prévue, Rio de Janeiro, Brésil, juillet 1974.

(3) D. G. H. Ballard et C. H. Bamford, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 381.

(4) D. G. H. Ballard et F. J. Weymouth, *Proc. Roy. Soc.*, A, 227, 1955, p. 155.

(5) L'électrode de référence est une électrode Ag ↓/AgCl ↓, $ClNBu_4$ 10^{-1} M, NBu_4ClO_4 10^{-1} M dans le DME. Son potentiel est de — 0,64 V par rapport au système du ferrocène (6) soit — 0,24 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène en solution aqueuse.

(6) A. Caillet et G. Demange-Guérin, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 40, 1972, p. 69.

(7) A. Caillet et D. Bauer (à paraître).

(8) B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2885.

(9) B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2889.

(10) A. Caillet et D. Bauer (à paraître).

(11) H. Sekiguchi et B. Coutin, *J. Polymer. Sci., Polymer Chem. Ed.*, 11, 1973, p. 1601.

A. C. et D. B. :

Laboratoire de Chimie analytique associé au C. N. R. S., E. S. P. C. I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris-Cedex 05;

G. F. et H. S. :

Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., E. S. P. C. I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris-Cedex 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline d'une antivitamine K : la* warfarine. Note (*) de MM. **Georges Bravic**, **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La *warfarine* ou (α-phényl β-acétyl) éthyl-3 hydroxy-4 coumarine est un anticoagulant de synthèse dont le sel de sodium est utilisé en thérapeutique humaine. La détermination de sa structure cristalline a été réalisée en vue de contrôler l'hypothèse d'un modèle moléculaire général des antivitamines K.

Le produit commercial, en solution dans le méthanol, cristallise en aiguilles blanches de symétrie monoclinique. L'analyse gravimétrique révèle dans le cristal la présence de solvant en quantité stœchiométrique : $C_{19}H_{16}O_4$, CH_3OH.

Les caractéristiques de la maille cristalline sont les suivantes :

$$a = 8{,}957 \pm 0{,}002\ \text{Å}, \quad b = 10{,}915 \pm 0{,}002\ \text{Å}, \quad c = 18{,}465 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$\beta = 108{,}2 \pm 0{,}5°,$$

Groupe de symétrie : $P\,2_1/c$.

Densité calculée : 1,32 pour 4 molécules de warfarine + méthanol dans la maille.

3 165 réflexions indépendantes ont été mesurées par un diffractomètre « Siemens ». Les paramètres atomiques de départ, obtenus par la méthode de multisolution (Germain, Main et Woolfson, 1971), ont été affinés par moindres carrés. La valeur finale du facteur de reliabilité est R = 0,039.

La molécule de *warfarine* présente dans le cristal (I) ne répond pas à la formule proposée par les chimistes (II). Il s'agit en fait de la (méthyl-2′ hydroxy-2′ dihydro-3′-4′ phényl-4′) pyrano-3.4 coumarine qui se différencie de la seconde par la fermeture d'un cycle hexagonal saturé, accolé en 3.4 au noyau coumarinique. Cela suggère la possibilité d'un équilibre en solution entre les formes I et II :

La molécule a une forme générale « en toit » rappelant celle de l'antivitamine K naturelle, le *dicoumarol* ([1]), mais en diffère quelque peu quant au noyau coumarinique : les deux liaisons du pont lactone en O (1) sont symétriques (1,38 Å comparé à 1,40 et 1,34), la liaison C (3)-C (4) a un caractère double moins accusé (1,36 Å comparé à 1,34) (*fig.* 1).

TABLEAU

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$)

(B = 3,8 Å² pour les atomes d'hydrogène)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O (1)......	0,3431 (2)	—0,4842 (2)	—0,1020 (1)	152	87	26	21	53	—12
C (2)......	0,3329 (3)	—0,3577 (2)	—0,1029 (1)	113	94	24	16	30	—3
O (2)......	0,3756 (2)	—0,3066 (2)	—0,1513 (1)	184	119	31	24	92	14
C (3)......	0,2749 (2)	—0,2974 (2)	—0,0477 (1)	104	79	23	0	33	—4
C (4)......	0,2455 (2)	—0,3657 (2)	0,0081 (1)	102	86	22	—5	38	—13
O (4)......	0,2074 (2)	—0,3184 (2)	0,0674 (1)	162	85	25	—22	70	—14
C (5)......	0,2224 (3)	—0,5729 (2)	0,0630 (1)	153	97	31	—27	53	1
C (6)......	0,2385 (3)	—0,6979 (3)	0,0597 (2)	173	95	41	—46	44	19
C (7)......	0,2869 (3)	—0,7505 (3)	0,0031 (2)	171	81	48	—9	38	0
C (8)......	0,3213 (3)	—0,6791 (3)	—0,0509 (1)	160	91	37	14	45	—24
C (9)......	0,3049 (3)	—0,5530 (2)	—0,0476 (1)	112	87	24	—3	22	—8
C (10)......	0,2562 (2)	—0,4976 (2)	0,0087 (1)	106	81	25	—9	31	—4
C (11)......	0,2612 (3)	—0,1598 (2)	—0,0495 (1)	120	79	26	—20	40	—7
C (23)......	0,1842 (3)	—0,1062 (2)	—0,1280 (1)	127	77	27	9	49	1
C (12)......	0,1709 (3)	—0,1210 (2)	0,0049 (1)	139	85	30	0	49	—13
C (13)......	0,2314 (3)	—0,1857 (2)	0,0807 (1)	143	85	28	—21	54	—25
O (13)......	0,3910 (2)	—0,1629 (2)	0,1096 (1)	141	122	26	—48	42	—17
C (14)......	0,1416 (3)	—0,1568 (3)	0,1358 (1)	184	120	33	8	83	—29
C (21)......	0,1730 (3)	0,0484 (3)	—0,2229 (2)	178	91	44	10	84	33
C (22)......	0,2466 (3)	—0,0032 (2)	—0,1519 (1)	137	86	34	—13	50	0
C (24)......	0,0467 (3)	—0,1555 (2)	—0,1766 (1)	138	89	32	—21	36	6
C (25)......	—0,0254 (3)	—0,1041 (3)	—0,2476 (2)	148	120	32	0	20	—2
C (26)......	0,0386 (3)	—0,0023 (3)	—0,2705 (2)	179	119	34	63	54	34
C (31)......	0,5292 (5)	—0,3880 (4)	0,2524 (2)	311	160	56	—35	157	—7
O (32)......	0,5344 (2)	—0,2578 (2)	0,2490 (1)	210	168	30	3	85	—12

	x	y	z
H (5)...	0,195 (3)	—0,533 (2)	0,103 (1)
H (6)...	0,226 (3)	—0,749 (2)	0,099 (1)
H (7)...	0,303 (3)	—0,839 (2)	0,001 (1)
H (8)...	0,360 (3)	—0,712 (2)	—0,086 (1)
H (11)...	0,366 (3)	—0,125 (2)	—0,030 (1)
H (12)...	0,181 (3)	—0,027 (2)	0,013 (1)
H (12)...	0,069 (2)	—0,140 (2)	—0,015 (1)
H (13)...	0,431 (3)	—0,197 (2)	0,156 (1)
H (14)...	0,160 (3)	—0,068 (2)	0,151 (1)
H (14)...	0,026 (3)	—0,180 (2)	0,115 (1)

	x	y	z
H (14)...	0,185 (3)	—0,204 (2)	0,184 (1)
H (21)...	0,221 (2)	0,117 (2)	—0,238 (1)
H (22)...	0,339 (2)	0,030 (2)	—0,120 (1)
H (24)...	0,002 (3)	—0,226 (2)	—0,161 (1)
H (25)...	—0,114 (2)	—0,146 (2)	—0,282 (1)
H (26)...	—0,015 (3)	0,037 (2)	—0,325 (1)
H (31)...	0,566 (3)	—0,421 (2)	0,213 (1)
H (31)...	0,584 (2)	—0,417 (2)	0,308 (1)
H (31)...	0,416 (2)	—0,417 (2)	0,239 (1)
H (32)...	0,494 (3)	—0,230 (2)	0,281 (1)

Le cycle pyrannique saturé comporte une forte dissymétrie des liaisons de l'oxygène O (4). Les substituants C_6H_5 et OH sont en positions axiales *trans* alors que CH_3 est en position équatoriale.

Les noyaux coumariniques homologues par centrosymétrie s'empilent dans la direction *a*; leur mode de recouvrement, correspondant à une distance interplanaire de 3,4 Å traduit l'existence d'interactions de type π entre noyaux superposés (*fig.* 2).

Fig. 1. — Numérotation des atomes et distances interatomiques.

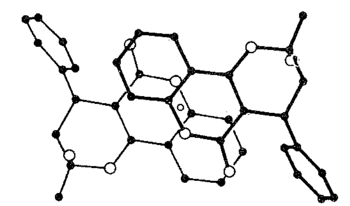


Fig. 2. — Recouvrement des noyaux coumariniques homologues par centrosymétrie.

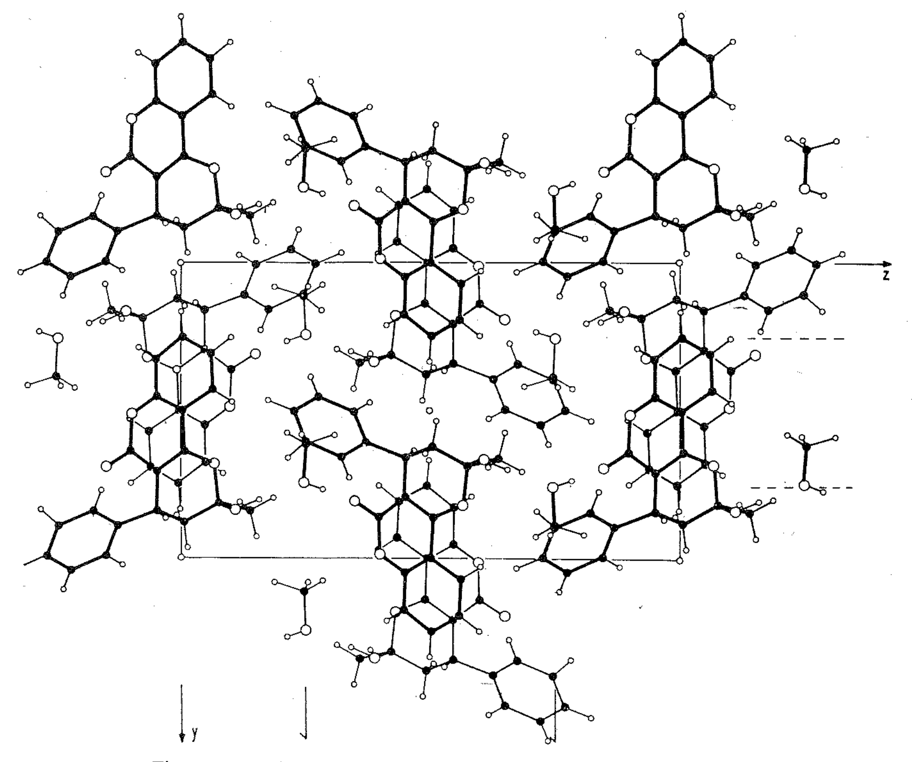


Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à la direction Ox.

Les molécules homologues par le plan de glissement *c* établissent, par l'intermédiaire des molécules de méthanol, des liaisons hydrogène de moyenne énergie (2,7 Å entre les atomes d'oxygène), créant un enchaînement périodique P. B. C.

Dans la direction *b*, les molécules n'établissent pas de liaisons caractérisées mais seulement des contacts de Van der Waals (*fig.* 3).

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) G. Bravic, J. Gaultier et C. Hauw, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1790.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la réduction de l'oxygène à l'électrode de mercure dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT)*. Note de M. **Jean-Yves Gal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les premiers travaux concernant la réduction polarographique de l'oxygène en milieu non aqueux sont ceux de Coetzee et Kolthoff (1) dans l'acétonitrile. Par l'équation d'Ilkovic, ces auteurs ont calculé que la première vague de réduction était comme dans l'eau une vague à deux électrons par molécule d'oxygène correspondant à la formation d'eau oxygénée, la seconde vague correspondant à la formation d'ion OH^-.

Le résultat a d'abord été contesté par Maricle et coll. [(2), (3)] et Poever et coll. (4) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) et dans le diméthylformamide (DMF). Ils attribuent les deux vagues inégales qu'ils ont observées aux deux réactions suivantes :

1re vague : $O_2 + \bar{e} \leftrightarrows O_2^{\dot{-}}$. Pratiquement réversible.

2e vague : $O_2^{\dot{-}} + 2\,H_2O^- + e^- \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^-$. Irréversible et irrégulière.

La nature du cation de l'électrolyte influe considérablement sur les résultats obtenus [(5), (6)]. En présence de traces d'eau, les ions $O_2^{\dot{-}}$ se dismutent, et ceci plus rapidement en présence de cations alcalins qu'en présence de cations ammonium quaternaires (3).

D'autres études sur la réduction électrochimique de l'oxygène dans les solvants organiques ont été publiées et confirment les précédents résultats : dans l'acétonitrile [(7) à (10)], dans le DMF [(7), (9) à (13)], dans la pyridine [(7), (14), (15), (16)], dans le sulfolane (17). Dans le carbonate de propylène S. Lormeau et G. Calmar (18) envisagent que la décomposition des ions superoxyde formés s'effectue plutôt par réaction avec le solvant.

A notre connaissance, dans le HMPT, la réduction électrochimique de l'oxygène n'a encore fait l'objet d'aucune Communication, c'est pourquoi nous indiquons les résultats que nous obtenons à l'électrode de mercure (19).

1. ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE (*fig.* 1). — Nous avons utilisé différents électrolytes : $LiClO_4$, Et_4NClO_4 et Bu_4NClO_4. Nous avons bien observé les deux vagues de réduction de l'oxygène indiquées pour les autres solvants organiques. La première vague est toujours bien plus haute que la seconde, sauf en présence de perchlorate de lithium où pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 0,05 atm les deux vagues sont de hauteurs égales. C'est toujours en présence de perchlorate de lithium que les deux vagues sont le moins inégales, par contre c'est seulement en présence de perchlorate de lithium qu'on observe un maximum polarographique pour la première vague, et cela dès que la pression partielle en oxygène atteint 0,1 atm.

Quel que soit l'électrolyte, la hauteur de la première vague est bien proportionnelle à la pression partielle en oxygène, les résultats obtenus pour la deuxième vague sont peu reproductibles. Si l'on fait varier la hauteur du réservoir de mercure, la hauteur de la deuxième vague ne dépend pas de $\sqrt{h}$, celle de la première vague est grossièrement proportionnelle à $\sqrt{h}$. Dès leur formation les ions superoxyde $O_2^{\dot{-}}$ participent à des réactions secondaires irréversibles avec l'eau et le solvant lui-même.

Ces réactions secondaires conduisent à des déformations des polarogrammes, et l'analyse mathématique du courant de réduction de la première vague permet bien de mettre en évidence son caractère partiellement irréversible, on ne trouve jamais des pentes de 58 mV.

C'est en présence de perchlorate de tétraéthylammonium que la réaction apparaîtrait comme globalement le moins irréversible si l'on se réfère à ces calculs.

Remarques. — 1° Nous avons vérifié que l'eau oxygénée est bien réductible à l'électrode de mercure dans le HMPT.

En présence de $LiClO_4$ 0,1 M ou de Et_4NClO_4 0,1 M, on obtient une vague qui se situe à −2,13 V dans le premier cas et à −2,32 V dans le second cas.

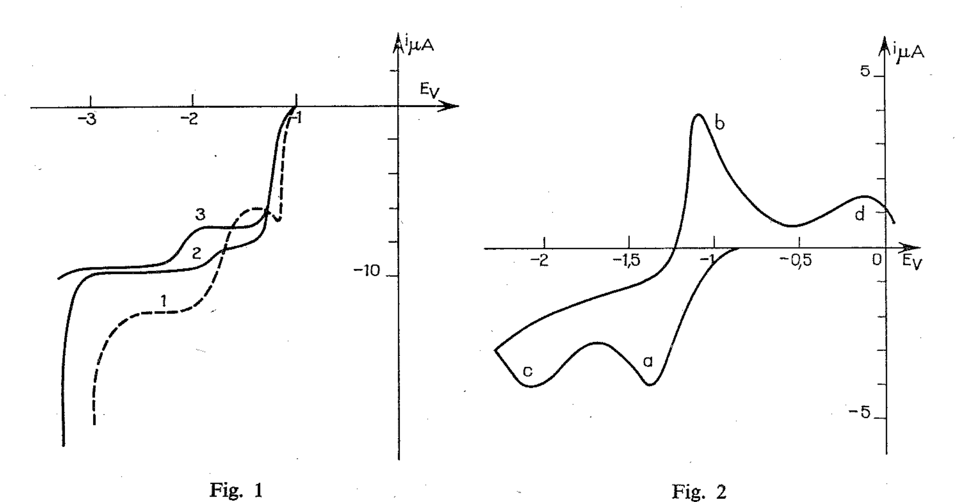


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Réduction de l'oxygène à une électrode de mercure.
(1) $LiClO_4$, 0,1 M; (2) $EtNClO_4$ 0,1 M; (3) Bu_4NClO_4 0,1 M.

Fig. 2. — Voltampérométrie cyclique à l'électrode de mercure : réduction de l'oxygène en présence de Et_4NClO_4 0,1 M.
Vitesse de balayage : 3 V/mn.

Cette vague devrait normalement être observée lors de la réduction polarographique de l'oxygène. En fait nos études coulométriques sur nappe de mercure mettent en évidence la destruction chimique complète de l'eau oxygénée, dès sa formation.

2° Par addition d'une solution titrée d'acide perchlorique dans le HMPT il est possible de doser l'oxygène par ampérométrie avec une électrode indicatrice à gouttes de mercure. La première vague de réduction se transforme en une vague à 2 électrodes :

$$O_2 + 2\bar{e} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2.$$

Le courant du palier de diffusion croît jusqu'au point équivalent. La reproductibilité de la méthode et de l'ordre de 2,5 %.

2. Étude par voltampérométrie cyclique (*fig.* 2). — En présence de perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M, avec une microélectrode de mercure, on observe bien le pic de réoxydation de $O_2^{\dot{-}}$ en oxygène pour une vitesse de balayage optimale de 3 V/mn. Ce pic est toujours plus réduit en présence de perchlorate de lithium ce qui confirme l'instabilité plus grande des ions $O_2^{\dot{-}}$ en présence de Li^+ qu'en présence de Et_4N^+.

Sur la figure 2 on distingue les deux pics de réduction *a* et *c*, et le pic de réoxydation *b* de $O_2^{\cdot-}$, en présence de perchlorate de tétraéthylammonium; le pic *d*, peu développé, correspond à l'oxydation du mercure en présence de OH^- provenant de la réaction des ions superoxyde sur l'eau. Ce pic est bien plus important en présence de perchlorate de lithium ce qui indique dans ce cas une réaction préférentielle des ions superoxydes avec l'eau, comme le démontrent les coulométries que nous avons effectuées.

3. Étude coulométrique de la première vague. — Nous avons étudié la réduction sur nappe de mercure d'une solution saturée d'oxygène par un barbottage constant, en milieu $LiClO_4$ 0,1 M et en milieu Et_4NClO_4 0,1 M.

L'analyse des solutions, dans le premier cas, permet de doser pratiquement autant de moles d'ions OH^- que de faradays, il apparaît donc qu'en présence de $LiClO_4$ on obtient de façon presque quantitative des ions OH^- selon le bilan

$$2\,O_2 \xrightarrow{2\bar{e}} 2\,O_2^{\cdot-} \xrightarrow{2H_2O} 2\,OH^- + H_2O_2.$$

En présence de perchlorate de tétraéthylammonium, les bilans sont peu reproductibles, mais dans tous les cas les solutions renferment peu d'ions OH^-. Par contre la recherche du pentaméthylphosphotriamide et du formaldéhyde est toujours positive. Nous avons conclu que la décomposition des ions $O_2^{\cdot-}$ se faisait principalement par réaction avec le HMPT selon le mécanisme suivant :

$$2\,O_2^{\cdot-} + 2\,HMPT + H_2O \rightarrow O{=}\overset{|}{\underset{|}{P}}{-}\overset{|}{N}{-}CH_2{-}\overset{|}{N}{-}\overset{|}{\underset{|}{P}}{=}O + HCHO + 2\,OH^- + H_2O_2$$

$$\downarrow +H_2O$$

$$2\,O{=}\overset{|}{\underset{|}{P}}{-}\overset{|}{N}{-}H + HCHO$$

Le formaldéhyde formé est oxydé partiellement par le courant d'oxygène et par l'eau oxygénée en acide formique, ce qui explique à la fois les fluctuations et le déficit des bilans en OH^-.

Quel que soit l'électrolyte, la recherche de l'eau oxygénée est toujours très faiblement positive, outre la réaction précédente la formation d'oxyde de mercure noir explique ce résultat.

Conclusion. — Il ressort de notre travail que la réduction de l'oxygène dans le HMPT à une électrode de mercure conduit d'abord à la formation d'ions superoxydes dont la réactivité entraîne la déformation des polarogrammes, comme cela a été indiqué pour les autres solvants organiques. La réaction de décomposition des ions superoxydes dépend de la nature du cation de l'électrolyte : en présence de perchlorate de lithium l'eau résiduelle est oxydée préférentiellement alors qu'en présence de perchlorate de tétraéthylammonium c'est le solvant lui-même qui participe à la réaction. On peut mettre en évidence par analyse des compartiments cathodiques après les coulométries effectuées, les produits provenant de l'oxydation de HMPT, que nous avons déjà trouvés par ailleurs ([22]).

(*) Séance du 1er octobre 1973.

([1]) J. F. Coetzee et I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6110.

([2]) D. L. Maricle et W. G. Hodgson, Office de la Recherche navale, Rapport technique, 4 juillet 1964.

([3]) D. L. Maricle et W. G. Hodgson, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 1562.

([4]) M. E. Peover et B. S. White, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 1061.

([5]) E. L. Johnson, K. M. Pool et R. E. Mann, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 889.

([6]) E. L. Johnson, K. M. Pool et R. E. Mann, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 183.

([7]) M. E. Peover et B. S. White, *Chem. Communic. G. C.*, 10, 1967, p. 183.

([8]) M. E. Peover et J. S. Powell, *J. Polarogr. Soc.*, 12 (3), 1967, p. 106.

([9]) K. D. Legg et D. M. Hercules, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1902.

([10]) R. Dietz, A. E. J. Forno, B. E. Larcombe et M. E. Peover, *J. Chem. Soc.*, 5, 1970, p. 816.

([11]) D. L. Masters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempel, L. W. Kreider et T. R. Shead, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 103.

([12]) L. N. Nekrason, L. A. Dukhanova, N. I. Dubrovina et L. N. Vykhodtseva, *Electrokhimia*, 6, 1970, p. 388.

([13]) I. I. Kocherga et O. M. Baram, *Zh. Uses. Khim. obschest*, 15, 1969, p. 584.

([14]) D. A. Mall et P. J. Elving, *Anal. Chem. Acta*, 39, 1967, p. 14.

([15]) M. S. Spritzer et J. P. Elving, *Proceed. IV intern. cong. on polarog.*, Prague, 1966, p. 85.

([16]) M. S. Spritzer, *Diss. Abstracts*, 27, 1966, p. 382 *b*.

([17]) J. B. Headridge, D. Pletcher et M. Cullingham, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 684.

([18]) S. Lormeau et G. Calmar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 794.

([19]) L'appareillage utilisé a été décrit dans une précédente publication ([21]).

([20]) J. Koutecky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 20, 1955, p. 116.

([21]) J. Y. Gal et T. Yvernault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2770.

([22]) J. Y. Gal et T. Yvernault, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 379.

Laboratoire
de Chimie générale et analytique,
U. E. R. Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un échange d'ions peroxyde-hydroxyle entre apatites oxygénées phosphostrontiques et solution aqueuse.* Note (*) de Mme **Mireille Vignoles**, MM. **Christian Rey** et **Jean-Christian Trombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les apatites oxygénées phosphostrontiques présentent un caractère d'échangeur d'ions qui se traduit par la substitution dans le réseau cristallin des ions peroxyde par des ions hydroxyle en présence d'eau à l'ébullition.

L'oxygène moléculaire, également présent dans le réseau de l'apatite, n'intervient pas dans l'échange au même titre que les ions peroxyde. Cependant, les ions fluorure en solution le déplacent fortement.

Les multiples possibilités de substitution offertes par le réseau apatitique ont fait l'objet de nombreux travaux : des études récentes ont notamment permis de mettre en évidence l'existence d'oxygène à différents degrés d'oxydation (−II, −I et zéro) dans la structure apatitique [(1) à (5)]. De telles apatites, que nous avons appelées apatites oxygénées, sont obtenues en présence d'eau oxygénée à l'ébullition : elles contiennent, en particulier, localisés dans les tunnels du réseau, des ions peroxyde et de l'oxygène moléculaire [(2), (6)].

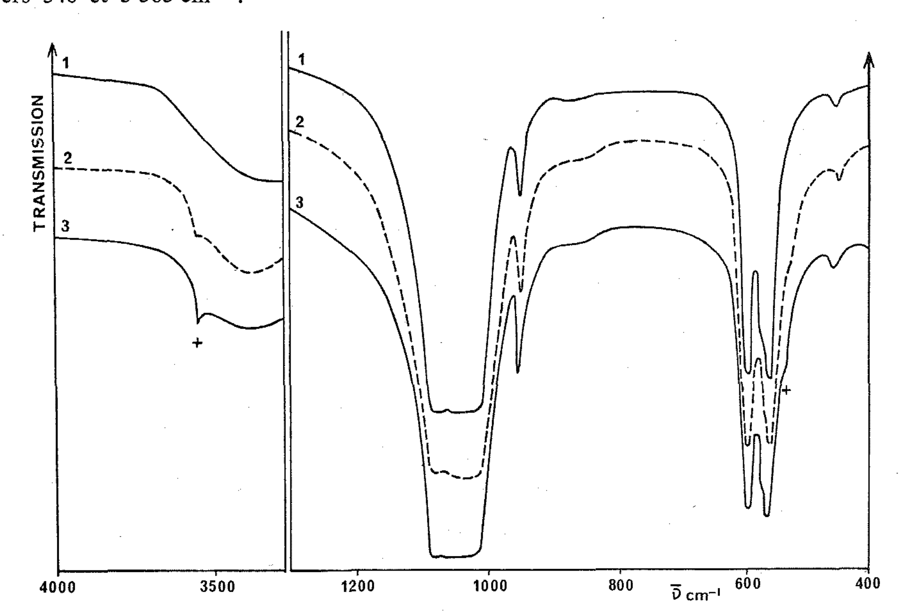
Les apatites oxygénées phosphocalciques, dont la préparation et les propriétés ont été décrites par ailleurs [(2), (5)], sont stables dans l'eau distillée portée à l'ébullition. Par contre, les apatites oxygénées phosphostrontiques évoluent dans ces conditions (6). Nous nous proposons de décrire cette évolution dans la présente Note.

Lorsqu'on traite par l'eau distillée à l'ébullition des apatites oxygénées phosphostrontiques contenant des ions peroxyde et de l'oxygène moléculaire en diverses proportions, on n'observe aucune destruction de la structure apatitique. Il se produit cependant une modification de leur teneur en espèces oxygénées (oxygène moléculaire, ions peroxyde), qui s'accompagne d'une variation des paramètres cristallographiques de l'apatite. On voit sur le tableau I comment évolue une apatite oxygénée au cours de ce traitement : sa teneur en ions peroxyde décroît rapidement, sans cependant s'annuler. La diminution de la teneur en ions peroxyde de l'apatite s'accompagne de l'apparition de ces ions en solution. Il ne semble cependant pas qu'un équilibre s'établisse entre les ions peroxyde qui restent dans le réseau cristallin et les ions peroxyde en solution : en effet, un nouveau traitement de 4 jours dans de l'eau distillée (tableau I, dernière ligne) n'entraîne pas de variation supplémentaire de la teneur en ions peroxyde de l'apatite.

TABLEAU I

	Paramètres cristallographiques			
	a (Å)	c (Å)	Teneur en $O_2^{=}$ (% en poids)	Teneur en O_2 (% en poids)
Apatite initiale (obtenue dans de l'eau oxygénée à 30 volumes).	$9,80_9$	$7,29_8$	$1,4_6$	$2,1_9$
Apatite traitée 4 h	$9,80_3$	$7,29_9$	$0,4_0$	$1,8_6$
» » 1 jour	$9,79_7$	$7,30_9$	$0,2_0$	$1,6_4$
» » 4 jours	$9,79_1$	$7,30_8$	$0,1_0$	$1,3_3$
Apatite traitée 4 jours et traitée à nouveau 4 jours supplémentaires	$9,79_1$	$7,30_5$	$0,1_5$	$1,4_0$

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer la nature des ions qui se substituent aux ions peroxyde lors du traitement dans l'eau distillée : on observe, en effet, lorsque la durée du traitement augmente (*fig.* 1, spectres 1 à 3), l'apparition sur le spectre infrarouge de l'apatite de bandes d'intensité croissante, attribuables aux ions hydroxyle et situées vers 540 et 3 565 cm^{-1}.



Spectres d'absorption infrarouge :

(1) d'une apatite oxygénée phosphostrontique obtenue en présence d'eau oxygénée à 30 volumes;
(2) et (3) de cette apatite traitée respectivement 4 h et 4 jours dans l'eau distillée à l'ébullition.
+ bandes des ions hydroxyle.

Il se produit donc un échange peroxyde hydroxyle. Cet échange n'est que partiellement réversible : en effet, la teneur en ions peroxyde d'une apatite soumise au traitement dans de l'eau distillée et traitée à nouveau dans de l'eau oxygénée à l'ébullition reste sensiblement inférieure à celle de l'apatite initiale (tableau II).

TABLEAU II

	Paramètres cristallographiques		Teneur en $O_2^=$ (% en poids)	Teneur en O_2 (% en poids)
	a (Å)	c (Å)		
Apatite initiale (obtenue dans de l'eau oxygénée à 110 volumes)	$9,81_0$	$7,30_1$	$1,4_5$	$2,6_1$
Apatite traitée dans l'eau distillée	$9,78_7$	$7,30_3$	$0,1_2$	$0,8_9$
Apatite traitée dans l'eau distillée et traitée à nouveau dans de l'eau oxygénée à 110 volumes	$9,80_8$	$7,30_1$	$1,0_3$	$1,1_9$

En ce qui concerne l'oxygène moléculaire initialement fixé par l'apatite, il ne semble pas participer à l'échange au même titre que les ions peroxyde : on constate, en effet, que la quantité d'oxygène moléculaire retenu par le réseau de l'apatite diminue beaucoup moins que la quantité d'ions peroxyde (tableau I). Par ailleurs il est possible de réintroduire une quantité notable d'ions peroxyde dans le réseau de l'apatite, sans modifier de façon notable sa teneur en oxygène moléculaire (tableau II). Ces observations révèlent qu'une partie de l'oxygène moléculaire est beaucoup plus labile que l'autre. Le traitement thermique de cette apatite permet d'ailleurs de vérifier la conclusion précédente : en effet, il montre qu'une partie de l'oxygène moléculaire est retenue dans le réseau jusqu'à 300°C environ, alors que l'autre partie est libérée par chauffage dès 100°C [(6), (7)]. Les deux méthodes d'étude permettent d'établir que la proportion d'oxygène moléculaire fortement lié, est comprise entre 0,9 et 1,3 % en poids.

Il est possible d'agir de façon plus importante sur la teneur en oxygène moléculaire des apatites oxygénées phosphostrontiques en les traitant dans des solutions fluorées (tableau III). Dans ces conditions, il se produit un échange peroxyde-fluorure et la teneur en oxygène moléculaire de l'apatite décroît fortement. Cependant, lorsque les ions peroxyde sont échangés avec des ions fluorure, le phénomène n'est pratiquement pas réversible.

TABLEAU III

	Paramètres cristallographiques		Teneur en $O_2^{=}$	Teneur en O_2
	a (Å)	c (Å)	(% en poids)	(% en poids)
Apatite initiale (obtenue dans de l'eau oxygénée à 30 volumes).	$9,80_9$	$7,29_8$	$1,4_6$	$2,1_9$
Apatite traitée dans une solution fluorée....................	$9,74_2$	$7,30_0$	$0,1_1$	$0,3_8$
Apatite précédente, traitée à nouveau dans de l'eau oxygénée à 30 volumes..............	$9,74_2$	$7,30_3$	$0,2_5$	$0,4_5$

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) D. R. SIMPSON, *Amer. Miner.*, 54, 1969, p. 560.
(2) C. REY, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1972.
(3) J. C, TROMBE, *Thèse*, Toulouse, 1972 et *Ann. Chim.* (à paraître).
(4) J. C. TROMBE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 972.
(5) C. REY, J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1081.
(6) M. MONTREJAUD, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1973.
(7) M. MONTREJAUD, C. REY, J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus du Colloque international sur la Physicochimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, 10-14 septembre 1973 (à paraître).

Institut National Polytechnique,
Laboratoire de Physicochimie des Solides et des Hautes températures,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un oxyde mixte inédit de bismuth III, de tellure IV et VI.* Note (*) de M. **Bernard Frit**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation par l'oxygène du tellurite $Bi_2Te_2O_7$ ainsi que l'action directe du bioxyde TeO_2 sur le tellurate Bi_2TeO_6 conduisent à une nouvelle phase cristalline de formule $Bi_2Te_2O_8$. Ce nouvel oxyde mixte de bismuth III, tellure IV et tellure VI, cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C\,c$ ou $C\,2/c$. Ses conditions de préparation et sa stabilité thermique ont été précisées, ainsi que ses caractéristiques cristallographiques. La substitution du tellure VI par le tungstène VI conduit à une phase isotype, Bi_2WTeO_8.

Nous avons étudié la stabilité thermique en atmosphère oxydante des divers tellurites mis en évidence dans le système Bi_2O_3-TeO_2 [1]. Nous avons montré que tous les mélanges de composition générale $Bi_{1-x}Te_x\,O_{(3+x)/2}$ chauffés sous une atmosphère d'oxygène, s'oxydaient d'une manière réversible. Pour ceux dont la composition est telle que $x \leqq 1/3$, l'oxygène fixé correspond à l'oxydation totale du tellure IV en tellure VI. Deux tellurates inédits, $Bi_6Te_2O_{15}$ et Bi_2TeO_6 ont été mis en évidence et étudiés [2]. Par contre, pour les tellurites dont la composition est telle que $1/3 < x < 1$, la quantité d'oxygène fixé, d'une part est inférieure à la quantité requise pour l'oxydation du tellure IV, d'autre part varie avec la composition.

L'étude thermogravimétrique montre que l'oxydation de tels mélanges correspond globalement à l'équation suivante :

$$Bi_{1-x}Te_xO_{(3+x)/2}+\frac{1-x}{2}O_2 \rightarrow Bi_{1-x}Te_xO_2.$$

L'analyse radiocristallographique des produits trempés à 650°C sous oxygène révèle l'existence :

(*a*) pour $1/3 < x < 1/2$, de Bi_2TeO_6 en présence d'une phase inédite;

(*b*) pour $x = 1/2$, de la phase inédite seule;

(*c*) pour $1/2 < x < 1$, de la phase inédite en présence du bioxyde TeO_2.

Compte tenu de ces résultats ainsi que des récents travaux de Moret [3] démontrant l'existence d'oxydes mixtes qui mettent en jeu simultanément le tellure IV et le tellure VI, nous pouvons attribuer à cette nouvelle phase cristalline la composition suivante : Bi_2O_3, TeO_2, TeO_3, et par conséquent la formule $Bi_2Te_2O_8$.

L'obtention de cette phase pure par action en tube scellé d'or du bioxyde TeO_2 sur le tellurate Bi_2TeO_6 selon la réaction

$$Bi_2TeO_6+TeO_2 \rightarrow Bi_2Te_2O_8$$

confirme le bien fondé de notre hypothèse. De plus, deux dosages, l'un chlorométrique par réduction du tellure VI en tellure IV en milieu chlorhydrique concentré, l'autre manganimétrique par oxydation quantitative du tellure IV en tellure VI, ont permis de confirmer la valeur 1 du rapport TeO_2/TeO_3.

La phase $Bi_2Te_2O_8$ se présente sous forme d'une poudre très fine, de couleur jaune très clair, quasiment blanche, non hygroscopique. Chauffée à l'air ou sous atmosphère d'oxygène, elle se décompose dès 680°C, bien avant la fusion, selon la réaction

$$2\,Bi_2Te_2O_8 \rightarrow 2\,Bi_2Te_2O_7 + O_2\nearrow.$$

Une telle décomposition interdisant l'obtention de monocristaux par simple fusion de la phase pure, nous avons dû opérer de manière indirecte. De nombreux cristaux lamellaires, parfaitement formés, ont pu être isolés d'une masse cristallisée obtenue par fusion à 700°C et refroidissement lent (4°C/h) jusqu'à 500°C sous atmosphère d'oxygène, du tellurite $Bi_2Te_4O_{11}$.

L'analyse radiocristallographique de l'un d'entre eux, effectuée successivement par les méthodes de Laue, Bragg et Weissenberg, montre que $Bi_2Te_2O_8$ cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial $C\,c$ ou $C\,2/c$. Les paramètres de la maille cristalline obtenus après affinement sur les données du spectre X de poudre sont les suivants :

$$a = 12{,}767 \pm 0{,}007\,\text{Å}, \qquad b = 5{,}556 \pm 0{,}002\,\text{Å},$$

$$c = 10{,}266 \pm 0{,}004\,\text{Å} \quad \text{et} \quad \beta = 114{,}54 \pm 0{,}08°.$$

TABLEAU

Spectre X de poudre de $Bi_2Te_2O_8$ (*raie* K_α *du cuivre*)

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I_{obs}
2 0 0	5,81	5,82	tf
1 1 $\bar{1}$	4,79	4,80	f
2 0 $\bar{2}$	4,72	4,73	m
0 0 2	4,67	4,67	f
1 1 1	4,12	4,12	f
1 1 $\bar{2}$	3,770	3,775	m
3 1 $\bar{1}$	3,378	3,379	m
3 1 $\bar{2}$	3,178	3,178	TF
1 1 2	3,147	3,145	TF
4 0 $\bar{2}$	3,113	3,116	tf
4 0 0	2,903	2,903	F
0 2 0	2,778	2,777	F
3 1 $\bar{3}$	2,738	2,738	f
0 2 1	2,663	2,663	m
2 0 $\bar{4}$	2,566	2,567	F
2 2 $\bar{1}$	2,537	2,537	tf
1 1 3	2,455	2,454	f
2 2 $\bar{2}$	2,394	2,394	f
0 2 2	2,387	2,390	tf
3 1 $\bar{4}$	2,290	2,291	f
5 1 $\bar{3}$	2,203	2,203	tf
2 2 $\bar{3}$	2,149	2,151	f
6 0 $\bar{2}$	2,128	2,129	f
4 0 2	2,105	2,105	f
4 2 $\bar{1}$	2,089	2,091	tf
2 2 2	2,060	2,061	tf
4 2 0	2,007	2,008	F
5 1 $\bar{4}$	2,008		
1 1 4	1,985	1,984	tf
4 2 $\bar{3}$	1,963	1,963	tf
6 0 $\bar{4}$	1,937	1,937	F
6 0 0	1,936		
2 0 4	1,909	1,909	F
2 2 $\bar{4}$	1,885	1,885	F
1 1 $\bar{5}$	1,863	1,863	tf
4 2 1	1,856	1,856	f
2 2 3	1,801	1,801	tf
5 1 $\bar{5}$	1,788	1,787	tf
0 2 4	1,787		
1 3 1	1,773	1,774	f
1 3 $\bar{2}$	1,742	1,743	tf
7 1 $\bar{2}$	1,729	1,730	F
5 1 2	1,715	1,715	F
3 3 $\bar{1}$	1,698	1,698	m
6 2 $\bar{2}$	1,689	1,689	tf
2 0 $\bar{6}$	1,689		
3 3 $\bar{2}$	1,671	1,672	m
3 3 0	1,671		
1 3 2	1,666	1,666	m

La densité mesurée ($d_{exp} = 8{,}10 \pm 0{,}08$) implique quatre motifs $Bi_2Te_2O_8$ par maille. Elle est en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc} = 8{,}04$).

Dans la mesure où coexistent dans une telle structure du tellure IV et du tellure VI il était tentant d'envisager une substitution éventuelle du tellure VI par un métal de taille équivalente tel que, par exemple, le molybdène VI ou le tungstène VI (la substitution du tellure IV dont les caractéristiques cristallochimiques sont bien particulières est beaucoup plus aléatoire). En fait, si la substitution du tellure VI par le molybdène VI n'est que partielle, il est par contre possible de le remplacer totalement par le tungstène VI. Nous avons ainsi synthétisé la phase Bi_2WTeO_8 à 650°C en tube scellé d'or selon la réaction

$$Bi_2O_3 + WO_3 + TeO_2 \rightarrow Bi_2WTeO_8.$$

Cette phase isotype de $Bi_2Te_2O_8$ présente des paramètres cristallins extrêmement voisins :

$$a = 12{,}76 \pm 0{,}02\,\text{Å}, \qquad b = 5{,}54 \pm 0{,}01\,\text{Å},$$

$$c = 10{,}26 \pm 0{,}02\,\text{Å} \quad \text{et} \quad \beta = 114{,}6 \pm 0{,}1°.$$

La détermination plus approfondie par diffraction X de la structure cristalline de ces nouvelles phases s'avère *a priori* fort délicate étant donné, d'une part, la forme lamellaire des cristaux, d'autre part la disparité énorme des facteurs de diffusion atomique des éléments en présence.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) B. Frit, M. Jaymes, G. Perez et P. Hagenmuller, *Rev. chim. min.*, 8, 1971, p. 453; B. Frit et M. Jaymes, *Ibid.*, 9, 1972, p. 837.

(2) B. Frit et M. Jaymes, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(3) J. Moret et M. Maurin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 708; O. Lundquist et J. Moret, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 829; J. Moret, A. Norbert et D. Cachau-Herreillat, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 677.

Laboratoire de Chimie structurale,
U. E. R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés magnétiques de quelques composés trithiocarbonates de* Ni_{II}. Note (*) de MM. **Jacky Roger**, Mme **Martine Stern** et **Jean-Noël Pons**, présentée par M. Georges Champetier.

Quatre solides de formule brute : Ni en_3CS_3, Ni $en_{1,5}CS_3$, Ni dt_2CS_3 et Ni $dtCS_3$ ont été étudiés par magnétochimie. Les résultats, en accord avec les spectres d'absorption infrarouge, permettent de distinguer deux types de composés : d'une part Ni en_3CS_3 et Ni dt_2CS_3, constitués de l'anion CS_3^{2-} et du cation $[Ni\,en_3]^{2+}$ ou $[Ni\,dt_2]^{2+}$, d'autre part Ni $en_{1,5}CS_3$ et Ni $dtCS_3$, constitués de l'anion $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ et du cation $[Ni\,en_3]^{2+}$ ou $[Ni\,dt_2]^{2+}$.

A partir de solutions aqueuses renfermant l'anion trithiocarbonate et le cation nickel hexammine, un seul composé solide est obtenu, de couleur pourpre et de formule brute $Ni(NH_3)_3CS_3$. Plusieurs travaux récents [(1) à (4)] ont confirmé qu'il s'agissait d'une espèce ionique de formule $[Ni(NH_3)_6][Ni(CS_3)_2]$.

Avec d'autres cations complexes du nickel, plus stables que le cation nickel hexammine, deux types de solides ont pu être isolés dans chaque cas :

1° Avec $[Ni\,en_3]^{2+}$ (en : éthylène diamine $H_2N-C_2H_4-NH_2$) : Ni en_3CS_3 rose et Ni $en_{1,5}CS_3$ brun-rouge;

2° avec $[Ni\,dt_2]^{2+}$ (dt : diéthylène triamine : $H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$) : Ni dt_2CS_3 rose et Ni $dtCS_3$ brun-rouge.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces quatre solides sont riches en bandes. On peut toutefois y repérer la bande intense et caractéristique correspondant à la vibration de valence ν_d (C–S) du groupement CS_3^{2-}. Deux cas se distinguent :

1° Pour Ni en_3CS_3 et Ni dt_2CS_3, la bande ν_d se situe respectivement à 900 et 875-890 cm^{-1}, valeurs voisines de celles relevées pour les trithiocarbonates simples tels que $[N(CH_3)_4]_2CS_3$ (5) (890 cm^{-1}).

2° Pour Ni $en_{1,5}CS_3$ et Ni $dtCS_3$, cette bande est dédoublée en ν_1 = (1005-1 015 cm^{-1} et ν_2 = 855 cm^{-1} pour les deux solides, valeurs comparables à celles relevées pour les solides renfermant l'anion complexe $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ (3).

Les deux types de composés se distinguent aussi par mesures magnétiques. Les quatre solides sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss. Les moments magnétiques déduits des susceptibilités magnétiques molaires (corrigées pour le diamagnétisme des atomes) sont les suivants :

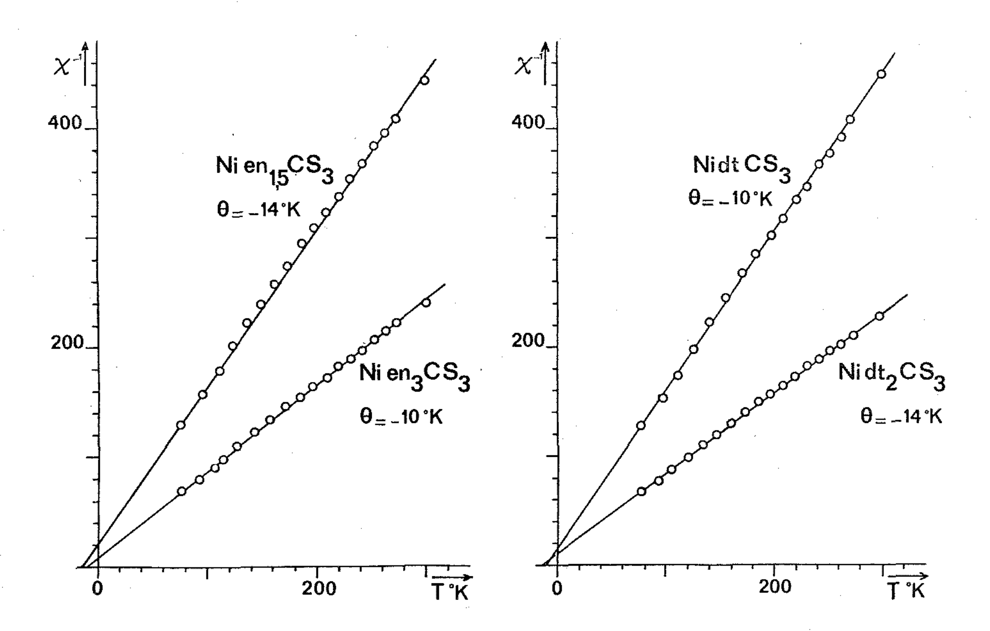
Ni en_3CS_3 :	3,20 M. B.,	Ni $en_{1,5}CS_3$:	1,67 M. B.,
Ni dt_2CS_3 :	3,30 M. B.,	Ni $dtCS_3$:	1,66 M. B.

Les valeurs des moments magnétiques de Ni en_3CS_3 et de Ni dt_2CS_3 sont presque identiques. Notre résultat pour Ni en_3CS_3 confirme celui de Seidel et Petzoldt (6). Dans ces deux combinaisons il faut admettre l'existence de deux électrons célibataires par atome de nickel.

Les valeurs obtenues pour Ni $en_{1,5}CS_3$ et Ni $dtCS_3$, aussi très proches, sont comparables à celle donnée par Burke et Fackler (1) pour $Ni(NH_3)_3CS_3$; elles correspondent à l'existence d'un électron célibataire, en moyenne, par atome de nickel.

Les résultats des mesures magnétochimiques et l'étude des spectres d'absorption infrarouge révèlent donc que Ni $en_{1,5}CS_3$ et Ni $dtCS_3$ sont des composés du même type que Ni $(NH_3)_3CS_3$, qui est en fait $[Ni(NH_3)_6][Ni(CS_3)_2]$. Ils sont constitués de deux ions complexes :

Un cation octaédrique $[Ni\,en_3]^{2+}$ ou $[Ni\,dt_2]^{2+}$ où le nickel a deux électrons célibataires, et un anion plan carré $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ où le nickel ne possède pas d'électron célibataire. Ces solides ont donc un électron célibataire, en moyenne, par atome de nickel.



Les composés Ni en_3CS_3 et Ni dt_2CS_3 sont constitués, pour leur part, du cation $[Ni\,en_3]^{2+}$ ou $[Ni\,dt_2]^{2+}$ et de l'anion CS_3^{2-}. Chaque atome de nickel, hexacoordiné, possède deux électrons célibataires.

Les conditions de formation des quatre solides sont conformes aux constantes de stabilité des différents ions complexes en solution aqueuse :

$[Ni(CS_3)2]^{2-}$: $\log \beta_2 \simeq 9$ ([7]),

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$: $\log \beta_6 = 8{,}49$ ([8]) (*),

$[Ni\,en_3]^{2+}$: $\log \beta_3 = 18{,}59$ ([8]) (*),

$[Ni\,dt_2]^{2+}$: $\log \beta_2 = 18{,}9$ ([8]) (*).

(*) Force ionique $\mu = 0{,}1$.

Ainsi l'anion trithiocarbonate déplace l'ammoniac du nickel hexammine suivant la réaction globale :

$$2\,[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2\,CS_3^{2-} \rightarrow 6\,NH_3\uparrow + [Ni(NH_3)_6][Ni(CS_3)_2]\downarrow.$$

Les deux solides Ni en_3CS_3 et Ni dt_2CS_3 sont obtenus par action de l'anion CS_3^{2-} sur les cations $[Ni\,en_3]^{2+}$ ou $[Ni\,dt_2]^{2+}$ (mise en œuvre de K_2CS_3 et d'un halogénure du cation complexe). Par contre Ni $en_{1,5}CS_3$ et Ni $dtCS_3$ sont préparés par action de l'anion complexe $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$, préalablement formé en solution, sur les deux cations $[Ni\,en_3]^{2+}$ ou $[Ni\,dt_2]^{2+}$. L'obtention de produits à haut degré de pureté nécessite un milieu exempt d'oxygène.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

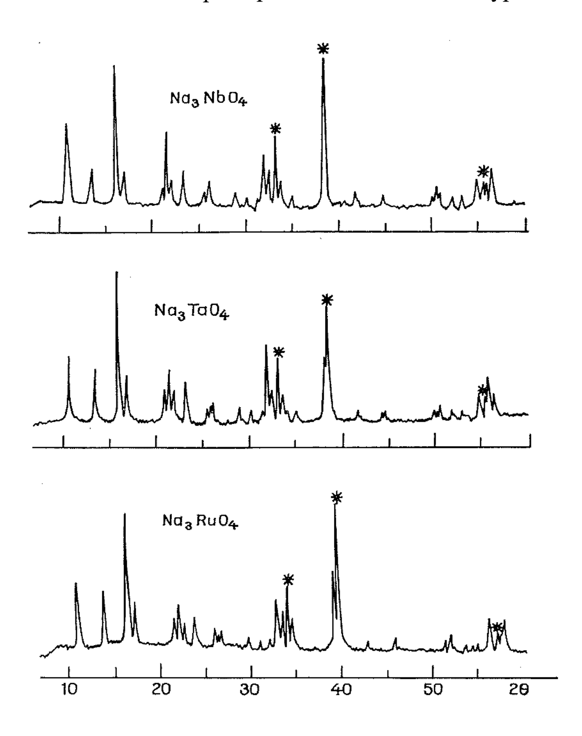
(1) J. Michaël Burke et J. P. Fackler Jr, *Inorg. Chem.*, 11 (11), 1972, p. 2744.
(2) G. de Boer et H. Seidel, *Z. Naturforsch.*, B, 27 (9), 1972, p. 1105.
(3) M. Stern, J. N. Pons et J. Roger, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 673.
(4) J. N. Pons, J. Roger et M. Stern, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 855.
(5) M. Robineau, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1972.
(6) H. Seidel et D. Petzoldt, *Naturwissenschaften*, 56 (5), 1969, p. 283.
(7) J. Bankovskis et A. Ievins, *Latvijas PSR Zinatnie Akad. Vestis*, 3, 1957, p. 123.
(8) A. Ringbom, *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, 1967.

Laboratoire de Chimie II,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 54,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. – Na_3RuO_4 : *Synthèse et relations structurales avec les phases* Na_3TO_4 (T = Nb, Ta). Note (*) de MM. **Jacques Darriet** et **Alain Vidal**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de Na_2O_2 sur RuO_2 conduit à un hyporuthénate de sodium Na_3RuO_4 isotype de Na_3NbO_4 et Na_3TaO_4. Une étude sur monocristal montre que les phases Na_3TO_4 (T = Nb, Ta, Ru) cristallisent dans le système monoclinique avec une surstructure qui dérive du type NaCl par suite de l'apparition d'un ordre cationique.

L'étude du système Na-Ru-O nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de phases originales dans lesquelles le degré d'oxydation du ruthénium évolue de +III à +VI. Deux hyporuthénates Na_3RuO_4 et $Na_4Ru_2O_7$ ont été isolés en particulier. Dans cette Note nous nous intéressons plus précisément à l'orthohyporuthénate Na_3RuO_4.



Scholder et Gläser ([1]) ont signalé pour la première fois l'existence d'une phase Na_3RuO_4 isotype de la variété cubique à faces centrées de type NaCl des composés Na_3TO_4 (T = Nb, Ta) [([2]) à ([4])].

Na_3RuO_4 était préparé par action du peroxyde de sodium Na_2O_2 sur le bioxyde de ruthénium RuO_2 en nacelle d'or soit à l'air soit sous courant d'oxygène :

$$3\,Na_2O_2+2\,RuO_2 \rightarrow 2\,Na_3RuO_4+O_2\nearrow.$$

Le traitement thermique implique une montée en température progressive avec des paliers successifs de 6 à 10 h à 400, 500 et 600°C afin d'éviter toute perte d'oxyde de sodium. Après ce palier à 600°C, le produit était broyé et maintenu 12 h à 700°C, stade final de la réaction. Na_3RuO_4 se présente sous forme de poudre finement cristallisée de couleur bleu très foncé; elle est soluble dans l'eau.

Comme le montre la figure, le diffractogramme obtenu à l'aide de la radiation CuK_α comporte une très grande analogie avec ceux de Na_3NbO_4 et de Na_3TaO_4 obtenus par Bouillaud [(2), (3)], Barker et Wood (4) et Whiston et Smith (5).

Ces auteurs ont interprété leurs spectres X comme correspondant à un mélange de deux variétés allotropiques :

– la première cubique à faces centrées de type NaCl (les raies caractéristiques sont signalées par des astérisques);

– la seconde de symétrie monoclinique; les paramètres cristallins annoncés étaient déduits du diagramme de poudre.

L'expérience a montré qu'il s'agit en fait d'une phase unique.

Obtention d'un monocristal. — Un monocristal a pu être isolé par fusion à 1100°C et refroidissement très lent dans le cas où T est le niobium. Il se présente sous forme d'un petit bloc parallélépipédique de couleur jaune clair.

Données cristallographiques. — Na_3NbO_4 cristallise dans le système monoclinique; les données radiocristallographiques sont rassemblées au tableau. Celles de l'orthotantalate Na_3TaO_4 et de l'hyporuthénate Na_3RuO_4 s'en déduisent par isotypie. Elles permettent l'indexation complète des trois spectres de poudre.

Tableau

Phase	Symétrie	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β^o	d_{obs}	d_{calc}	Z
Na_3NbO_4........	Monocl.	C 2, C *m* ou C 2/*m*	11,126	12,988	5,746	109,41	3,84	3,83	8
Na_3TaO_4.........	»	Id.	11,144	12,996	5,763	109,55	5,28	5,30	8
Na_3RuO_4........	»	Id.	10,982	12,760	5,683	110,02	4,13	4,15	8

Il apparaît donc que ces spectres ne correspondent pas à un mélange de deux formes allotropiques, comme le suggéraient les auteurs précédents, mais à une phase unique comportant un fort sous-réseau de type NaCl. Les relations suivantes en effet ont été établies entre le sous-réseau c. f. c. de type NaCl et la maille monoclinique des phases Na_3TO_4.

$$a_{monocl} \simeq a_{cub}\sqrt{6},$$

$$b_{monocl} \simeq 2\,a_{cub}\sqrt{2},$$

$$c_{monocl} \simeq \frac{a_{cub}}{2}\sqrt{6},$$

$$\beta_{calc} \simeq 109{,}5^\circ.$$

La symétrie monoclinique est vraisemblablement due à l'apparition d'un ordre entre les atomes de sodium d'une part, de niobium, de tantale ou de ruthénium d'autre part. L'existence d'une variété c. f. c. de type NaCl pourrait s'expliquer ainsi par une transformation

ordre-désordre. En fait lorsque T est le ruthénium, cette variété cubique annoncée par Scholder et Gläser [1] n'a pu être mise en évidence dans nos conditions de préparation.

Une étude structurale fine est actuellement en cours afin de préciser la nature de l'ordre entre le sodium et l'élément de transition. Ces résultats seront comparés à ceux qu'obtiennent Schwedes et Hoppe [6] pour les phases Na_3BiO_4 et Na_3SbO_4 qui comportent également un sous-réseau de type NaCl.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) R. Scholder et H. Gläser, *Z. anorg. allgem.*, 327, 1964, p. 15.
(2) Y. Bouillaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 519.
(3) Y. Bouillaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3879.
(4) M. G. Barker et D. J. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 9, 1972.
(5) C. D. Whiston et A. J. Smith, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 169.
(6) B. Schwedes et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 393, 1972, p. 136.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Mécanisme de conduction électrique dans les hexaborures d'europium et d'ytterbium.* Note (*) de MM. **John B. Goodenough**, (1), **Jean-Pierre Mercurio**, **Jean Étourneau**, **Roger Naslain** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Henri Moureu.

Les auteurs rendent compte des propriétés électriques des hexaborures semiconducteurs $\mathbf{EuB_6}$ et YbB_6 sur la base d'un modèle de bandes.

Les études expérimentales et théoriques effectuées sur les hexaborures cubiques de type CaB_6 s'accordent en général sur l'existence d'un caractère métallique lorsque l'élément inséré comporte un degré d'oxydation supérieur à +II [(2) à (6)]. Au contraire les propriétés électriques des hexaborures d'éléments divalents sont encore très controversées [(6), (7), (8)].

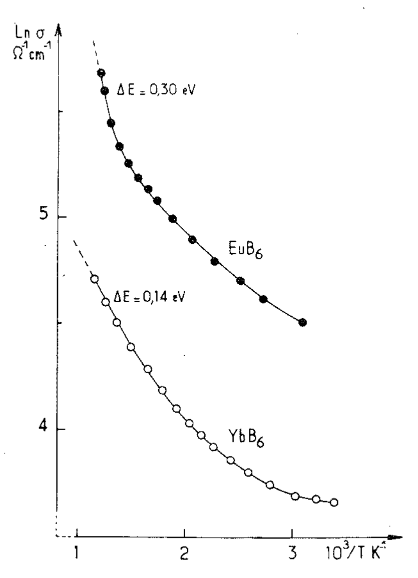


Fig. 1. — Variation du logarithme de la conductivité électrique de $\mathbf{EuB_6}$ et de $\mathbf{YbB_6}$ en fonction de l'inverse de la température.

Si on peut considérer, d'après les résultats des mesures de conductivité électrique de R. W. Johnson et A. H. Daane et de chaleur spécifique à basse température de J. Étourneau et coll., que les hexaborures alcalino-terreux sont semi-conducteurs, l'absence de données concernant les propriétés électriques des hexaborures des terres rares susceptibles de posséder le degré d'oxydation +II nous a conduits à entreprendre l'étude des propriétés électriques de EuB_6 et de YbB_6 [(6), (7)]. La valeur élevée du paramètre des mailles cristallines de EuB_6 et de YbB_6 par rapport à celles des hexaborures des autres terres rares, ainsi que les mesures magnétiques et les spectres Mössbauer ont montré en effet que l'europium et l'ytterbium étaient au degré d'oxydation +II dans leurs hexaborures [(6), (9), (10)].

EuB_6 s'ordonne ferromagnétiquement à basse température et la constante de Curie déterminée dans le domaine paramagnétique correspond à la configuration $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) de l'ion libre Eu^{2+} [([11]) à ([14])]. Bien que l'ion Yb^{2+} : $4f^{14}$ ($^1S_0$) ne possède pas de moment magnétique, il semble que le faible paramagnétisme dépendant de la température observé pour YbB_6 soit dû à la présence d'impuretés en faibles concentrations [([6]), ([15])].

Les mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique ont été effectuées entre 77 et 900 K sur des barreaux frittés de 80 % de compacité.

La figure 1 représente la variation du logarithme de la conductivité électrique de EuB_6 et de YbB_6 en fonction de l'inverse de la température. Ces courbes caractérisent des semi-conducteurs de type lacunaire ou dopé. Pour EuB_6 l'énergie d'activation calculée dans le domaine de pente maximale est sensiblement $\Delta E = 0{,}30$ eV, en bon accord avec la valeur de Z. Fisk : $\Delta E = 0{,}38$ eV ([16]). Dans le cas de YbB_6 l'énergie d'activation est plus faible : $\Delta E = 0{,}14$ eV.

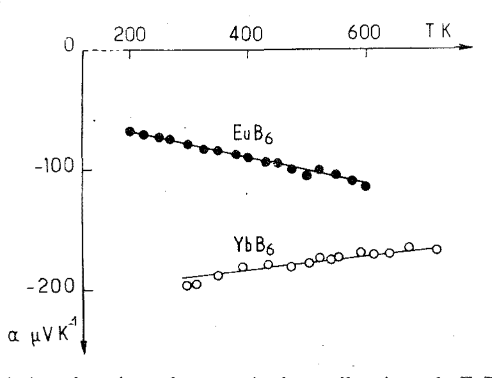


Fig. 2. — Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de EuB_6 et de YbB_6.

Les variations du pouvoir thermoélectrique des deux composés en fonction de la température sont représentées à la figure 2. Dans les deux cas α est fortement négatif et varie de façon sensiblement linéaire avec la température.

Les modèles théoriques construits à partir des seules orbitales atomiques du bore comportent une bande d'énergie interdite de largeur finie entre les bandes liantes $B_6\sigma$ et les bandes antiliantes $B_6\ \sigma^*$ [([2]), ([3])]. La capacité des bandes liantes est de 20 électrons par motif MB_6. Dans le cas d'un hexaborure d'élément divalent $M^{II}B_6$, 18 électrons provenant du réseau de bore et deux électrons dus à l'ionisation de l'élément inséré remplissent complètement les bandes liantes : $M^{II}B_6$ est alors un semi-conducteur. Si l'atome métallique libère plus de deux électrons, les électrons supplémentaires passent dans une bande de conduction et l'hexaborure correspondant est un métal.

Dans une étude récente des propriétés électriques des solutions solides $La_xEu_{1-x}B_6$ nous avons été conduits à envisager, outre les bandes $B_6\ \sigma$ et $B_6\ \sigma^*$ du réseau de bore, les bandes issues des niveaux $5\,d$ et $6\,s$ des terres rares ([14]). Dans ces conditions c'est la bande $5\,d$-$6\,s$ du sous-réseau des terres rares et non la bande $B_6\ \sigma^*$ qui constitue le bas de la bande de conduction. Le niveau Eu^{2+} : $4f^7$ se situe dans la bande interdite (*fig.* 3).

Dans EuB_6 (ou YbB_6) des lacunes d'europium (ou d'ytterbium) introduiraient des trous dans la configuration $4f^7$ (ou $4f^{14}$). Ces trous sont des petits polarons c'est-à-dire des ions Eu^{+3} (ou Yb^{3+}) piégés dans un site proche voisin d'une lacune et dont la

densité est N_A. La valeur négative des coefficients Seebeck indique que des sites donneurs d'électrons sont également présents avec une densité $N_D > N_A$. Ces sites donneurs, dont la charge totale compense celle des lacunes, seraient des atomes de terres rares présentes à l'état d'impuretés substitutionnelles possédant à l'état fondamental une configuration $Ln^{2+} : 4f^{n-1}\, 5d^1$ (*fig.* 3). Selon la densité N_D des impuretés les niveaux donneurs $5d^1$ — de type hydrogénoïde, donc peu profonds — sont soit localisés à proximité de l'impureté soit assez délocalisés pour former une bande d'impuretés étroite à un électron.

De 77 à 300 K environ la conductivité électrique est due au déplacement des électrons dans cette bande d'impuretés. A température plus élevée les excitations dans le bas de la bande de conduction apportent une nouvelle contribution à la conductivité. La variation

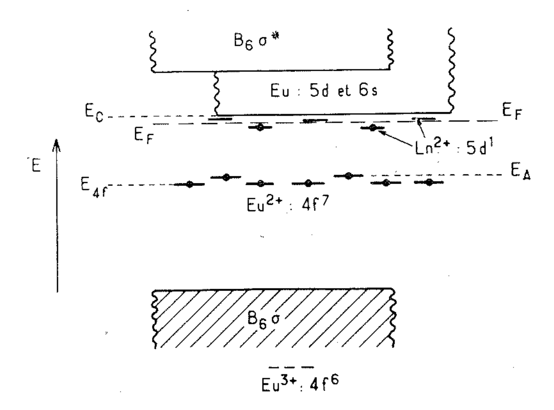


Fig. 3. — Modèle de bandes pour EuB_6.

linéaire des coefficients Seebeck montre cependant que le niveau de Fermi E_F reste situé dans la bande $5d^1$, même aux plus hautes températures envisagées, de sorte que les valeurs de 0,30 et 0,14 eV mesurées à la figure 1 ne sauraient représenter une bande interdite intrinsèque pour des électrons $4f^7$ ou $4f^{14}$. Les excitations des électrons de ces niveaux dans la bande de conduction ne peuvent se produire qu'à des températures très élevées.

La théorie du pouvoir thermoélectrique des métaux nous a permis d'interpréter la variation thermique du coefficient Seebeck de EuB_6 en envisageant la double contribution de petits polarons et d'électrons itinérants ([14]). En effet dans l'approximation des petits polarons, si la concentration en polarons $c = (N_D - N_A)/N_D$ est petite, le coefficient Seebeck est grand et indépendant de la température. Dans l'approximation des électrons itinérants au contraire α est proportionnel à la température.

Dans le cas de YbB_6 la valeur élevée de $|\alpha|$ et sa faible variation avec la température sembleraient dues à une concentration en polarons plus faible que dans EuB_6 (*fig.* 2). La légère décroissance de α vers les hautes températures pourrait correspondre aux excitations des niveaux $Yb^{2+} : 4f^{14}$.

Une étude sur monocristaux est actuellement en cours dans le but de préciser ces mécanismes de conduction.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) Adresse permanente : Lincoln Laboratory, M. I. T. Lexington, Mass., U. S. A.

(2) H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc.* (London), 224 A, 1954, p. 336.

(3) M. Yamazaki, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 1.

(4) S. Flodmark, *Ark. Fys.*, 18 (4), 1960, p. 48.

(5) Yu. B. Paderno, Yu. M. Goryachev et E. S. Garf, *Electron Technology*, 3, 1970, p. 175.

(6) J. Étourneau, J. P. Mercurio, R. Naslain et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 332.

(7) R. W. Johnson et A. H. Daane, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 425.

(8) G. V. Samsonov, Yu. B. Paderno et V. S. Fomenko, *Poroshkovaya Met. Akad. Nauk. Ukr. S. S. R.*, 6 (18), 1963, p. 24.

(9) B. Post, D. Moskowitz et F. W. Glaser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1800.

(10) R. L. Cohen, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Ser. II, 13, 1968, p. 667.

(11) T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, J. P. Maita, A. S. Cooper et E. Corenzwit, *Science*, 160, 1968, p. 1443.

(12) R. Bachmann, K. N. Lee, T. H. Geballe et A. Menth, *J. Appl. Phys.*, 41 (3), 1970, p. 1431.

(13) H. Hacker Jr, Y. Shimada et K. S. Chung, *Phys. Stat. Sol.*, 4, 1971, p. 459.

(14) J. P. Mercurio, J. Étourneau, R. Naslain, P. Hagenmuller et J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* (sous presse).

(15) Yu. B. Paderno, S. Pokrzywnicki et B. Stalinski, *Phys. Stat. Sol.*, 24, 1967, p. K73.

(16) Z. Fisk, *Ph. D. Thesis*, University of California, 1969.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux oxyfluorures de structure rutile et trirutile* M_2NbO_5F (M = Ti, V, Cr). Note (*) de MM. **Jean Senegas** et **Jean Galy**, transmise par M. Henri Moureu.

Trois nouveaux oxyfluorures M_2NbO_5F où M = Ti, V, Cr ont été préparés. La structure est de type rutile quand M = Ti, V et devient trirutile quand M = Cr. Les propriétés magnétiques de V_2NbO_5F ont été étudiées.

Les conditions d'apparition d'un ordre à grande distance dans les oxydes ou fluorures de formule AB_2X_6 (X = O ou F) ont été cernées depuis quelques années grâce aux grands nombres de phases et de résultats accumulées sur ce sujet [(1), (2), (3)].

Les principaux critères sont, d'une part, dimensionnels (taille du cation le plus chargé, différence entre les longueurs des liaisons A–X et B–X), d'autre part électronique (charge des cations).

Il en ressort, d'une façon très générale, que plus la différence (A–X) – (B–X) entre longueurs de liaison et entre charge des cations est importante, plus l'ordre à grande distance est favorisé.

Ces règles appliquées par exemple aux tantalates ATa_2O_6 (4) et aux fluorures $ABCF_6$ (3) donnent des résultats très satisfaisants.

Peu de travaux, à notre connaissance, concernent par contre les oxyfluorures AB_2X_6 (X représentant l'oxygène ou le fluor) présentant un empilement hexagonal compact d'anions.

Chamberland, Sleight et Cloud (5) dans une étude sur des oxyfluorures mixtes de métaux de transition de type rutile, annoncent avoir préparé des phases de composition globale AB_2X_6 : $Fe_2TiO_3F_3$, $Ti_2CrO_3F_3$, $Ti_2VO_3F_3$, mais n'ont jamais signalé d'apparition d'ordre à grande distance entre cations A et B.

Dans une étude sur le système $NiNb_2O_6$-NiF_2 (6), nous avons vainement essayé de mettre en évidence un ordre Ni–Nb (qui se produit effectivement dans la structure columbite $NiNb_2O_6$) pour la composition $Ni_2NbO_3F_3$: l'arrangement atomique des cations reste désordonné, la maille est de type rutile.

Dans la phase Li_2NbOF_5 (7) de symétrie hexagonale, il existe par contre un ordre entre le lithium et le niobium. Ceux-ci occupent à tour de rôle les 2/3 et 1/3 des sites octaédriques au sein des plans cationiques successifs. Cette structure isotype de Li_2ZrF_6 (8) peut être facilement reliée à la structure trirutile (9).

Nous nous sommes proposé dans cette étude de synthétiser de nouvelles phases correspondant à la formulation M_2NbO_5F (M = Ti, V, Cr) et d'en étudier les caractéristiques cristallographiques (symétrie, ordre cationique) et physiques.

PRODUITS DE DÉPART. — La synthèse de chaque phase s'effectue selon le schéma réactionnel suivant :

$$M_2O_3 + NbO_2F \rightarrow M_2NbO_5F.$$

M_2O_3 étant un oxyde de structure corindon : Ti_2O_3, V_2O_3 ou Cr_2O_3.

— Cr_2O_3 est un produit « Prolabo » de haute pureté (99,6 %). Il est séché 24 h à 300°C avant utilisation.

— V_2O_3 est préparé par réduction de V_2O_5 sous courant d'hydrogène à 800°C.

Ti_2O_3 s'obtient en réduisant l'oxyde TiO_2 par le titane métallique intimement mélangés au sein d'une pastille comprimée. Cette synthèse :

$$Ti + 3\,TiO_2 \rightarrow 2\,Ti_2O_3$$

est réalisée sous vide secondaire dans un four à chauffage par courants de haute fréquence. La température est d'environ 1 800°C.

— NbO_2F est préparé par action de l'acide fluorhydrique à 40 % sur Nb_2O_5 (produit commercial de haute pureté). Le résidu repris plusieurs fois par l'acide est finalement séché à 400°C sous argon. La réaction s'écrit simplement :

$$2\,HF + Nb_2O_5 \rightarrow 2\,NbO_2F + H_2O.$$

Tous ces produits sont conservés dans un dessiccateur à P_2O_5 sous atmosphère inerte.

SYNTHÈSE DES PHASES M_2NbO_5F. — 1. M = Ti, V : La synthèse est effectuée en tube scellé d'or à 900°C. Il est probable qu'*in situ* NbO_2F subit une décomposition thermique dès 700°C conduisant à la formation d'un oxyfluorure volatil $NbOF_3$ selon la réaction [10] :

$$4\,NbO_2F \rightarrow Nb_3O_7F + NbOF_3.$$

La montée en température du tube contenant les produits en réaction doit donc être particulièrement lente et prudente pour éviter toute explosion.

V_2NbO_5F et Ti_2NbO_5F obtenus dans ces conditions ont l'aspect de poudres noires, brillantes, très bien cristallisées.

2. M = Cr : La synthèse de Cr_2NbO_5F a nécessité des conditions plus rigoureuses. Pour éviter l'éclatement du tube scellé, une contre-pression de 2 kbars a été appliquée. La température était toujours de 900°C et la durée du traitement 24 h. La poudre obtenue, parfaitement homogène, est de couleur brune.

Remarque. — Des essais de synthèses effectuées avec d'autres oxydes M_2O_3 de type corindon n'ont pas abouti. Il semble, lorsque l'oxyfluorure MOF peut se former dans les conditions thermodynamiques de la réaction qu'il en résulte l'impossibilité pour la phase M_2NbO_5F correspondante de se former.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET DISCUSSION. — 1. M = Ti, V : Les diffractogrammes X des composés V_2NbO_5F et Ti_2NbO_5F ont été indexés sur la base d'une maille de type « rutile ». Les paramètres affinés par une méthode des moindres carrés sont donnés au tableau et comparés aux deux phases oxygénées de type rutile $NbVO_4$ et $NbTiO_4$.

V_2NbO_5F a été obtenu sous forme de cristaux à 950°C. L'un d'entre eux a fait l'objet d'une étude sur chambre de Weissenberg. Celle-ci confirme la symétrie et le groupe d'espace $P\,4_2/mnm$ du rutile. Une mesure de densité par pycnométrie sur poudre implique 2/3 du motif V_2NbO_5F par maille ($d_{exp} = 4,94 \pm 0,05$; $d_{th} = 4,95$).

2. M = Cr : Le spectre de rayons X de Cr_2NbO_5F montre la présence de plusieurs raies supplémentaires par rapport aux deux précédentes. Celles-ci s'indexent sur la base d'une maille trirutile avec les paramètres : $a = 4,700 \pm 0,005$ Å, $c = 9,180 \pm 0,009$ Å. Ce triplement du paramètre c correspond à un ordre Cr-Nb au sein du réseau rutile. C'est

à notre connaissance, le premier exemple de synthèse d'un trirutile oxyfluoré. La présence du fluor au sein du réseau anionique quasi hexagonal compact n'est donc pas un obstacle à la création d'une phase ordonnée.

Les trois composés Ti_2NbO_5F, V_2NbO_5F et Cr_2NbO_5F se différencient essentiellement par la taille du cation B^{3+} et sa configuration électronique :

Ti^{3+}	0,76 Å	$3d^1$
V^{3+}	0,74 Å	$3d^2$
Cr^{3+}	0,63 Å	$3d^3$

Si le chrome est nettement plus petit que le titane et le vanadium, l'écart par rapport à Nb^{5+} (0,69 Å) est comparable : environ 0,05 Å ([11]). La différence de charge entre cations A et B étant la même, il ne semble pas que la création d'un ordre cationique puisse être expliquée à partir de tels critères.

TABLEAU

Phases	a (Å)	c (Å)
Ti_2NbO_5F	4,703 ± 0,002	3,008 ± 0,002
$TiNbO_4$ ([12])	4,712	2,996
V_2NbO_5F	4,655 ± 0,002	3,032 ± 0,002
$VNbO_4$ ([12])	4,681	3,033
Cr_2NbO_5F	4,700 ± 0,005	9,180 ± 0,009
$CrNbO_4$ ([12])	4,646	3,011

Le nombre d'électrons 3 d augmente par contre régulièrement du titane au chrome. Les couplages magnétiques possibles dans de telles structures deviennent peut-être alors assez énergétiques dans le cas du chrome pour bloquer les cations Cr^{3+} dans des sites tels que l'ordre à grande distance, de type trirutile, se développe.

Il n'a malheureusement pas été possible de préparer les phases Mn_2NbO_5F et Fe_2NbO_5F, ce qui aurait permis d'étayer cette hypothèse sur d'autres exemples, ces cations possèdent en effet un nombre encore plus important d'électrons célibataires.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE V_2NbO_5F. — La variation thermique de la susceptibilité magnétique a été déterminée à l'aide d'une balance utilisant la méthode de Faraday et d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner.

V_2NbO_5F suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique $\Theta_p = -17$ K.

La constante de Curie molaire est $C_m = 2,28$. Elle confirme le degré d'oxydation III des deux vanadiums. Cette valeur est en bon accord avec les mesures effectuées sur des composés contenant du vanadium III ($C = 1,20/V^{3+}$).

La structure de type rutile, possédant des octaèdres liés par arêtes communes, permet des couplages entre ions magnétiques par superéchange d'électrons. Les orbitales du fluor et surtout de l'oxygène servent de relais aux transferts électroniques.

Le fait d'observer un paramagnétisme jusqu'à 4 K est lié au désordre vanadium-niobium qui empêche tout effet coopératif des couplages à grande distance.

Les études magnétiques et électriques comparées des trois phases M_2NbO_5F (M = Ti, V et Cr) reportées ci-dessus feront l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) G. BAYER, *J. Amer. Soc.*, 43, 1961, p. 495.
(2) G. BAYER, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 39, H 11, 1962, p. 535.
(3) F. MENIL, *Thèse d'État*, Université de Bordeaux, 1973.
(4) G. BERNIGAUD, J. C. BERNIER et A. MICHEL, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 8, 1971, p. 261.
(5) B. L. CHAMBERLAND, A. W. SLEIGHT et W. H. CLOUD, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 49.
(6) J. SENEGAS et J. GALY, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p, 481.
(7) J. GALY, S. ANDERSSON et J. PORTIER, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 2949.
(8) R. HOPPE et W. DAHNE, *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 397.
(9) J. GALY et S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 525.
(10) S. ANDERSSON et A. ASTRÖM, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 2136.
(11) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
(12) C. KELLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 318, 1962, p. 89.

Service de Chimie minérale structurale
Université de Bordeaux I
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33405 *Talence*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement du système bicyclique*-(5.1.0) *octa-diénique*-2.4 *en milieu basique*. Note (*) de Mme **Brigitte Decock-Le Révérend** et M. **Marc Durand**, transmise par M. Henri Normant.

Les carbométhoxy-8 bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 et bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 phénylcétone se réarrangent, sous l'influence de réactifs basiques comme le méthylate de sodium, en tropilidènes substitués en position 7. Ces produits, se réarrangent à leur tour en tropilidènes substitués en position 1, 2 et 3, thermodynamiquement plus stables.

Ayant constaté que les bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 carbinols se réarrangent en milieu acide en donnant des alcényl-1, -2 et -7 tropilidènes [(1), (2)], nous avons étudié le comportement du même système bicyclique en milieu basique.

Réarrangement de l'ester (1). — Le carbométhoxy-8 bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4, chauffé au reflux du méthanol en présence d'une quantité équimolaire de méthylate de sodium, se réarrange lentement, mais d'une manière totale en tropyl-7 acétate de méthyle identifié par comparaison à un échantillon identique préparé selon (3). Nous avons vérifié que ce dernier produit traité dans les mêmes conditions ne subit pas de réarrangement appréciable en 14 jours.

Le tropyl-7 acétate de méthyle est un produit cinétique dans cette réaction de réarrangement. Cet ester se transforme, par simple chauffage (6 h à 200°C) à l'abri de l'air, en un mélange de 55 % de tropyl-1, 15 % de tropyl-2 et 30 % de tropyl-3 acétate de méthyle. Ces pourcentages correspondent approximativement à ceux signalés dans la littérature pour les carbométhoxy-(4), méthyl-(5) et cyano-(6) tropilidènes.

(1) $COOCH_3$ $\xrightarrow[\text{Me OH}]{\text{MeO}^-\text{Na}^+}$ (2) $CH_2-COOCH_3$ $\xrightarrow{200\,°C}$ (3) $CH_2-COOCH_3$

Substitution en 1, 2 et 3.

L'évolution de l'isomérisation est suivie par spectroscopie RMN, d'après l'intégration des protons vinyliques. De plus, les hydrogènes méthyléniques du tropilidène ne résonnent pas aux mêmes valeurs du champ et sont différemment couplés selon les composés (tableau).

Tableau

Déplacements chimiques et constantes de couplage des protons méthyléniques des tropilidènes (2) *et* (3)

Composé	τ (10^{-6})	J (*c/s*)
Tropyl-7 acétate de méthyle.............	7,35-7,55	Multiplet
» » »	7,1	Doublet 6
» » »	7,78	Triplet 7
» » »	7,80	» 6,8

RÉARRANGEMENT DE LA CÉTONE (4). — Les cétones ont le même comportement dans les mêmes conditions comme le montre l'exemple de la bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 phénylcétone (4), produit nouveau à notre connaissance.

Cette cétone (4) est préparée par réaction de la diazoacétophénone (7) sur le tropilidène, catalysée par le sulfate de cuivre anhydre.

C_6H_5-CO-CHN_2 + [tropilidène] $\xrightarrow[\text{rdt 55 \%}]{CuSO_4}$ N_2 + (4)

Nous avons montré, dans une synthèse analogue (2), que le carbène s'additionne sur la liaison 1.2 du tropilidène de telle sorte que la cétone bicyclique obtenue possède la configuration *exo*. Nous n'avons pas réussi à isoler d'autres stéréoisomères. Les arguments à l'appui de la structure de (4) sont les suivants :

— La cétone (4) donne avec l'anhydride maléïque un produit d'addition de Diels et Alder, $C_{19}H_{16}O_4$.

Analyse : calculé %, C 74,01; H 5,23; trouvé %, C 74,09; H 5,43.

Rdt : 80 %; F 177-178°C.

— Le spectre RMN présente un multiplet de $\tau = 3,6$ à $4,4.10^{-6}$ correspondant aux quatre protons vinyliques comparable à celui de l'ester (1). Le signal de résonance de l'hydrogène cyclopropanique en α de la fonction cétone à $\tau = 6,72.10^{-6}$ est un triplet. Sa constante de couplage de 4 c/s indique que cet hydrogène est en *trans* des deux autres hydrogènes cyclopropaniques et donc que la structure est *exo* (8).

Bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 phénylcétone.

$E_{0,15}$ 110-111°C; n_D^{20} 1,559.

Analyse pour $C_{15}H_{14}O$: calculé %, C 85,68; H 6,71; trouvé %, C 85,50; H 9,60.

Traitée comme l'ester (1), la cétone bicyclique (4) se réarrange lentement mais par une réaction totale en tropyl-7 acétophénone (5) dont le point d'ébullition correspond à celui de la littérature (9).

Le spectre RMN est comparable à celui du tropilidène (10). La présence de trois multiplets à $\tau = 1,95$-$2,15$, $2,4$-$2,7$ et $3,3$-$3,5$ dont l'intégration correspond à deux hydrogènes chacun montre qu'il s'agit d'un tropilidène substitué sur la pointe méthylénique.

Le produit (5) est également un produit cinétique. Porté à 200°C pendant 6 h, à l'abri de l'air, il se transforme en un mélange de tropyl-1, -2 et -3 acétophénones, dans la proportion de 45/10/45 d'après le spectre RMN. En injectant la cétone (5) dans un appareil de C.P.G. préparative (colonne SE 30, imprégnation 30 %, chromosorb W 60/80, 5' x 1/4"; $t = 245$°C; débit : 40 ml/mn), nous observons également un réarrangement avec formation du mélange des tropyl-1, -2 et -3 acétophénones que nous n'avons pu recueillir séparément.

L'étude du spectre RMN du mélange montre que les cétones (6) sont dans la proportion 60/15/25.

(4) -CO-C_6H_5 $\xrightarrow[\text{Me OH}]{MeO^-Na^+}$ (5) -CH_2-CO-C_6H_5 $\xrightarrow{200°C}$ (6) -CH_2-CO-C_6H_5

Substitfition en 1, 2, 3.

STABILITÉ DU MÉTHYL-8 BICYCLO-(5.1.0) OCTADIÈNE-2.4. — Le cycle propanique est assez instable en milieu acide : il s'ouvre en donnant des produits d'addition ou d'élimination. Son comportement en milieu basique est moins connu, bien que des exemples d'ouverture aient déjà été signalés autrefois dans la littérature [([11]), ([12])].

Au contraire, les (butène-3′ yl)-3 diméthyl-2.2 cyclopropane carboxylate d'éthyle *cis* et *trans*, traités par le tertio-amylate de sodium ne subissent pas d'ouverture du cycle propanique ([13]). Le même réactif basique, employé dans les mêmes conditions que dans la littérature ([13]), produit l'ouverture des cycles propaniques de l'ester (1) et de la cétone (4) comme il est indiqué précédemment.

Il semblerait donc que la présence du cycle tropilidénique favorise l'ouverture. C'est pourquoi, nous avons pensé qu'il était nécessaire d'étudier la stabilité d'un composé dépourvu de groupe fonctionnel électroattracteur comme le méthyl-8 bicyclo-5(5.1.0) octadiène-2.4 (7), de manière à savoir si la présence du cycle tropilidénique suffisait à elle seule à provoquer l'ouverture du cyclopropane en milieu basique.

SYNTHÈSE DE L'HYDROCARBURE BICYCLIQUE (7). — Le bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 carbinol donne, par action du chlorure de thionyle ou du trichlorure de phosphore, un mélange complexe de composés par suite de l'ouverture du cycle propanique.

Par contre, la triphénylphosphine et le tétrachlorure de carbone ([14]) ont donné le dérivé chloré avec un rendement de 65 %.

Chloro-8 bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4.

$E_{0,05}$ 35°C; n_D^{20} 1,531.

Analyse pour $C_9H_{11}Cl$: calculé %, C 69,90; H 7,17; Cl 22,93; trouvé %, C 70,16; H 6,97; Cl 22,80.

Le dérivé chloré précédent est réduit par l'aluminohydrure de lithium en hydrocarbure (7) avec un rendement de 80 %.

CH₂OH —(PPh₃ / CCl₄)→ CH₂Cl —(AlLiH₄)→ CH₃ (7)

Méthyl-8 bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4.

E_{16} 50°C; n_D^{20} 1,508.

Analyse pour C_9H_{12} : calculé %, C 89,94; H 10,06; trouvé %, C 89,95; H 9,98.

Chauffé 14 jours en présence de méthylate de sodium à reflux du méthanol, l'hydrocarbure (7) ne subit aucune modification. Nous voyons donc que la présence d'un groupement électronégatif est indispensable pour obtenir l'ouverture du cyclopropane en milieu basique.

Il semblerait donc logique que la première étape du mécanisme soit un arrachement du proton du carbone 8, conduisant à l'anion cyclopropanique [([15]), ([16])]; cependant les étapes ultérieures permettant de rendre compte du produit obtenu feraient intervenir des états intermédiaires peu courants. Par ailleurs, un mécanisme où le carbanion serait créé par simple coupure hétéropolaire d'une liaison cyclopropanique négligerait quelque peu l'influence de la base.

Nous poursuivons donc notre étude afin d'avancer un mécanisme logique expliquànt les observations expérimentales et notamment le fait que, contrairement à l'ouverture

acidocatalysée des bicyclo-(5.1.0) octadiène-2.4 yl-8 carbinols [(1), (2)], nous n'obtenons pas d'emblée de dérivés substitués en 1 ou 2.

Ce travail a été effectué sous la direction du Professeur Pierre Goudmand et dans son laboratoire.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) R. B. Dran et B. T. Le Révérend-Decock, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1036.
(2) B. Decock-Le Révérend, M. Durand et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1127.
(3) F. Korte, K. H. Büchel et F. F. Wiese, *Ann.*, 664, 1963, p. 114.
(4) G. Linstrumelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 920.
(5) A. P. T. Borg et H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88, 1969, p. 266.
(6) A. P. T. Borg, E. Razenberg et H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1230.
(7) F. Arndt et J. Amende, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 1122.
(8) R. Dran, B. Decock-Le Révérend et M. Polveche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2114.
(9) M. E. Volpin, I. S. Akhrem et D. N. Kirsanov, *Zhur. Obshchei Khim.*, 30, 1960, p. 1187; *C. A.*, 55, 1961, p. 418 *a*.
(10) *High resolution NMR spectra*, Varian Associates, Vol. 1, n° 158, 1962.
(11) W. A. Bone et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 67, 1895, p. 108.
(12) E. P. Kohler et J. P. Constant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1406.
(13) M. Julia et C. Descoins, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1822.
(14) *Advanced Organic Synthesis*, Richard S. Monson, Academic Press, London, New York, 1971, p. 45.
(15) R. Huisgen et P. Eberbard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1346.
(16) G. Boche et D. Martens, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 11, 1972, p. 724.

B. D.-Le R. : *Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres et Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille,* B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq;*

M. D. : *Laboratoire de Chimie n° 7, Université d'Orléans,* 45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Effet de bis-acétals dans une réaction de substitution nucléophile*. Note (*) de Mme **Francine Chastrette** et M. **Maurice Chastrette**, présentée par M. Henri Normant.

Le bis-2.2′-dioxanne-1.3 possède un pouvoir solvatant qui se traduit, dans la réaction entre le butylate de sodium et le chlorure de benzyle, par une augmentation de réactivité comparable à celle que provoquent des complexants polyoxygénés connus.

Le pouvoir complexant des composés polyoxygénés est lié au nombre d'atomes d'oxygène et surtout à leur disposition, ainsi que l'ont montré les travaux réalisés sur les glymes ([1]) et les polyéthers cycliques de type crown ([2]). Une étude faite au laboratoire sur des bis-acétals cycliques ([3]) nous a conduits à rechercher si ces produits pouvaient provoquer l'accélération de certaines réactions, par solvation du contre-ion de l'anion réactif, comme cela a déjà été constaté pour les glymes et les polyéthers cycliques ainsi que pour d'autres molécules cycliques comme les cryptates ([4]). Nous avons étudié le système

(I) $$n\ \mathrm{BuO^-Na^+ + \Phi CH_2Cl \rightarrow} n\ \mathrm{BuOCH_2\Phi + Cl^-Na^+},$$

en comparant les rendements obtenus lors de réactions effectuées dans des conditions identiques, selon que l'on ajoute au milieu l'un des composés de la figure 1 (bis-acétals, tétraglyme, etc.).

MODE OPÉRATOIRE. — On agite pendant 2 h à température ordinaire 0,02 mole de *n*-BuOH, 0,02 mole de HNa, 1 ou 2 équivalents molaires de complexant s'il y a lieu et 30 cm^3 de THF. On ajoute ensuite 0,02 mole de chlorure de benzyle dans 10 cm^3 de THF et on chauffe 15 h à reflux. Après hydrolyse et extraction, on dose par CPV sur colonne « Ucon-Polar ». On détermine le rendement d'après les rapports des aires des pics après étalonnage. La précision est de 3 à 4 %.

TABLEAU

Rendements de la réaction (I) *en présence de divers composés polyoxygénés*

Complexant	Nombre d'équivalents	Rdt %
–	–	72
A	1	72
A	2	72
B	1	72
C	1	73
D	1	77
E	1	91
E	2	91
F	1	92
F	2	92
G	1	93

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — Les résultats portés dans le tableau indiquent que, si plusieurs acétals ont un effet faible ou nul, le bis-2.2′-dioxanne-1.3 (F) a un effet net d'accélération, comparable à celui du tétraglyme (E) et peu inférieur à celui du dibenzo-18 crown-6 (G) (voir *fig.* 1). Le nombre d'équivalents de complexant est sans influence, ce qui n'est pas surprenant puisqu'il suffit probablement d'une molécule de composé polyoxygéné pour solvater un cation [([1]), ([2]), ([5])].

Il apparait donc que les bis-acétals cycliques peuvent avoir un effet d'activation anionique malgré leur nombre relativement faible d'atomes d'oxygène et bien qu'ils ne forment pas une cage de solvatation. Une conformation privilégiée permet sans doute aux quatre atomes d'oxygène de coopérer à la solvatation du cation, et l'énergie de solvatation gagnée par rapport au THF permet de compenser la perte d'énergie due au blocage de la conformation de l'acétal. Cette énergie de solvatation n'est pas suffisante lorsque la mobilité

Complexants utilisés dans la réaction (I)

des deux cycles l'un par rapport à l'autre est trop grande. On constate en effet que le tétraméthoxyéthane (A), dont les atomes d'oxygène peuvent se déplacer indépendamment, ne manifeste pas de pouvoir solvatant; de même les acétals (C) et (D), dont les deux cycles sont séparés par trois ou deux liaisons simples, ont un pouvoir solvatant nul ou très médiocre. On observe également que la solvatation ne suffit pas à imposer au cycle carboné de l'acétal (B) la conformation bateau dans laquelle les deux cycles oxygénés auraient une position relative favorable. Cependant pour le bis-2.2'-dioxanne-1.3 (F), la barrière d'énergie entre les différentes conformations est moins élevée; le gain d'énergie dû à la solvation est alors supérieur à la différence d'énergie existant entre une conformation décalée [6] et la conformation éclipsée symétrique dans laquelle les quatre atomes d'oxygène sont correctement disposés pour solvater le cation.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) J. Ugelstad, A. Berge et H. Listou, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 208; L. L. Chan, K. H. Wong et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1955.

(2) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7017; C. J. Pedersen et H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 11, 1972, p. 1.

(3) A paraître.

(4) B. Dietrich et J. M. Lehn, *Tetrah. Lett.*, 1973, p. 1225.

(5) M. Chastrette et H. Gauthier-Countani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 363; M. Chastrette et H. Gauthier-Countani et R. Gauthier, (à paraître).

(6) On sait que (F) existe, dans le chloroforme, sous la forme d'un mélange de conformations décalées anti (45 %) et gauches (55 %) [7].

(7) F. Chastrette, M. Chastrette, J. C. Duplan et J. Delmau, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 5579.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université Claude Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11 *Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une voie d'accès à l'isopropényl-*2 *méthyl-*1 *cyclobutane éthanol.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Grandguillot** et **Francis Rouessac,** présentée par M. Henri Normant.

Dans le but de synthétiser l'isopropényl-2 méthyl-1 cyclobutane éthanol, nous avons étudié une séquence dans laquelle l'étape principale de création du squelette cyclobutanique est une addition cétènique sur l'isoprène.

L'anthonome mâle du cotonnier [*Anthonomus Grandis* (B.)] secrète une phéromone sexuelle dont quatre composés monoterpéniques **1** à **4** ont été identifiés et synthétisés [([1]) à ([8])]. (±) **4** *a* est obtenu à l'échelon préparatif par voie photochimique ([8]).

	X	Y
1...........	H	CH_2OH
2...........	H	CHO
3...........	CHO	H

4

4 *a* : « grandisol » [isomère (+) *cis*]
4 *b* : isomère *trans*

L'utilisation sur le terrain de ce mélange de constituants fournit désormais une méthode efficace de contrôle de la population de cet insecte nuisible aux États-Unis ([9]).

En vue d'obtenir un précurseur de **4**, nous avons choisi d'étudier la réaction sur l'isoprène, du β-chloroéthylméthylcétène **6**. En effet, par réaction sur les oléfines, les cétènes constituent une voie intéressante d'accès aux composés cyclobutaniques, le mécanisme de la cycloaddition étant normalement *cis*-stéréospécifique ([10]) et directiospécifique, le carbone central du groupe céténique se liant au carbone le plus nucléophile de l'oléfine ([11]).

Le cétène **6** est issu du chlorure d'acide **5** préparé selon le schéma ci-après :

Le β-chloroéthylméthylmalonate d'éthyle **7** ([12]) traité en milieu basique conduit à l'α-carboxy α-méthyl γ-butyrolactone **8** qui se décarboxyle par simple distillation à pression normale en α-méthyl γ-butyrolactone **9** (Rdt global 90 %), $\acute{E}_{12}$ 74°C [([13]), ([14])]. **9** est traité selon la méthode de Close ([15]) en présence d'un excès d'acide chlorhydrique gazeux, ce qui conduit à **5** (Rdt 83 %, supérieur à celui de la littérature), $\acute{E}_{760}$ 178° ([14]).

La transformation de **5** en **6** est réalisée en présence d'un excès d'isoprène et de triéthylamine en autoclave. Le tableau ci-après permet de constater que les conditions de température et de durée de la réaction influent sur les rendements et les proportions des cyclobutanones **10** et **11** obtenues.

$BrCH_2-CH_2Cl + CH_3-CH(COOEt)_2$ —(Na, $C_6H_5-CH_3$; 60 %)→ $ClCH_2-CH_2$, CH_3 C $(COOEt)_2$ **7**

—(KOH, EtOH)→ **8** (HOOC) —(Δ)→ **9** —(HCl, $SOCl_2$; 3 semaines)→

$ClCH_2-CH_2$, CH_3 >CH-CO-Cl **5** —($N(Et)_3$, C_6H_5)→ $ClCH_2-CH_2$, CH_3 >CH=C=O **6**

En RMN, **10** *a* diffère de **10** *b* essentiellement par la position du signal correspondant au méthyle angulaire. Alors que pour **10** *a*, on observe un singulet à $1{,}28.10^{-6}$, on note pour **10** *b* un singulet déplacé vers les champs forts ($1{,}05.10^{-6}$), par suite de la proximité de la liaison éthylénique. Tous les composés issus de **10** *a* ou **10** *b* conservent cette particularité (*vide infra*).

5 + [isoprène] —($N(Et)_3$, C_6H_5)→ [10] (O, Cl) + [11] (O, Cl)

10 *a* : *cis* **11** *a* : *cis* } [(14), (16)]
10 *b* : *trans* **11** *b* : *trans* }

Tableau II

T (°C)	*t* (heures)	Rdt (*) en (**10** + **11**)	**10/11** (**)
100	36	97	1/3
120	4	97	2/3
135	4	95	Absence de **11**

(*) Rendement en produit brut après élimination des produits dont $É_{15} < 50°$.
(**) Rapport déduit de l'examen des spectres des mélanges obtenus.

RMN de **10** *a* (CCl_4) (δ en 10^{-6}) : 1,28 (*s*); 1,82 (*s*); 1,35-2,3 (*m*); 2,08 (*t*); 2,5-3,2 (*m*); 3,46 (*t*); 4,82 (*s*); 5,05 (*s*).

La réduction de Wolff-Kishner (modifiée selon Huang-Minlon) n'ayant pas donné satisfaction au départ des isomères **10** *a* + **10** *b*, nous avons tout d'abord préparé leurs tosylhydrazones **12**.

Le rapport des tosylhydrazones **12 *a*** et **12 *b*** demeure identique à celui des deux isomères **10 *a*** et **10 *b*** dont elles sont issues, même après plusieurs recristallisations dans le méthanol (F 179°). Ce rapport défini par RMN est de 3 en faveur de l'isomère *cis* **12 *a*** [([14]), ([16])].

10 —Ts-NH-NH₂→ Ts-NH-N= ... Cl —Na BH₄ / dioxanne→ ... X

12 *a* : *cis* **12 *b*** : *trans*

	X
13.....	Cl
14.....	I
15.....	OAc
4.....	OH

Par traitement selon Caglioti ([17]) en présence d'un large excès de borohydrure de sodium, **12** conduit au dérivé chloré **13** attendu ([14]), de même squelette que le produit final **4**.

13 est transformé quantitativement en iodure **14** par reflux dans une solution d'iodure de sodium en excès dans l'acétone ([18]). **14**, traité par AgOAc-AcOH ([19]) n'a jamais conduit de façon satisfaisante au mélange des deux acétates **15** dont l'isomère *cis* a déjà été décrit [([1]), ([2])].

Devant cet échec, nous avons décidé d'abandonner cette voie de synthèse, le chlore s'avérant être un mauvais précurseur du groupement hydroxyle tout en conférant une relative instabilité aux différents composés que nous avons obtenus.

Néanmoins, nos résultats vérifient assez bien les suppositions faites *ab initio* quant à l'orientation que devait suivre la réaction d'addition du β-chloroéthylméthylcétène sur l'isoprène.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

([1]) J. Tumlinson, D. Hardee, R. Gueldner, A. Thompson, P. Hédin et J. Minyard, *Science*, 166, 1969, p. 1010.

([2]) J. Tumlinson, R. Gueldner, D. Hardée, A. Thompson, P. Hédin et J. Minyard, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2616.

([3]) J. Babler et T. Mortell, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 669.

([4]) C. Alexandre et F. Rouessac, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1585.

([5]) R. Zurfluh, L. Dunham, V. Spain et J. Siddall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 425.

([6]) R. Gueldner, A. Thompson et P. Hédin, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 1854.

([7]) W. Billups, J. Cross et C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3438.

([8]) R. Zurfluh, *Chem. Abstr.*, 1973, 3794 *h*; Brevet américain n° 3.701.800.

([9]) D. Hardée, G. Mc Kibben, R. Gueldner, E. Mitchell, J. Tumlinson et W. Cross, *J. Econ. Entomol.*, 65, 1972, p. 97.

([10]) R. Woodward et R. Hoffmann, *The conservation of orbital symetry*, Academic Press, New York, 1969; Nguyen Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris, 1971.

([11]) R. Sustmann, A. Ansmann et F. Vahrenholt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 8099; W. Brady, F. Parry, R. Roe et E. Hoff, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 819; W. Brady et J. Hieble, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2033.

([12]) R. Adams et E. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 228.

(13) S. Speck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2876.

(14) Les spectres infrarouge et de RMN de ce composé sont en accord avec la structure proposée.

(15) W. Close, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1455.

(16) Ce composé a donné une analyse élémentaire satisfaisante.

(17) L. Caglioti, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 487.

(18) A. H. Ford-Moore, *Org. Synth. Coll.*, 4, 1963, p. 84.

(19) S. J. Cristol, J. R. Mohrig, F. P. Parungo, D. E. Plorde et K. Schwarzenbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2675.

Laboratoire de Synthèse totale de Produits naturels,
E. R. A. nº 394 *du C. N. R. S.,*
Centre Universitaire du Mans,
route de Laval,
72017 *Le Mans-Cedex* 01.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de transferts d'hydrogène intramoléculaires, catalysés par le trichlorure de ruthénium.* Note (*) de MM. **Michel Dedieu** et **Yves-Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

$RuCl_3$ catalyse le transfert des hydrogènes du groupe CHOH d'un alcool primaire ou secondaire α-éthylénique sur la double liaison voisine. Cette réaction se généralise au cas de glycols α-éthyléniques.

Certains composés du ruthénium trivalent catalysent divers types de transferts intermoléculaires d'atomes d'hydrogène, en particulier d'une molécule d'alcool vers une molécule d'oléfine saturée [1] :

$$Ph-CH_2OH+Ph-CH=CH-CO-R \xrightarrow[180^0,\ N_2]{Ru\ (III)} Ph-CHO+Ph-CH_2-CH_2-CO-R.$$

Nous avons entrepris d'examiner la possibilité de transferts intramoléculaires d'hydrogène, catalysés par des complexes du ruthénium, dans des molécules possèdant à la fois des fonctions alcools et insaturées telles que les alcools α-éthyléniques

$$R_1R_2C=CR_3-CHOH-R_4 \quad \mathbf{(1)}$$

et les glycols α-bisecondaires mono et biéthyléniques des types

$$R_1R_2C=C(R_3)-CHOH-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2 \quad \mathbf{(2)}$$

et

$$Ar-CHOH-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2 \quad \mathbf{(3)},$$

R_1 et R_2 étant des groupements alkyle.

Par chauffage au-dessus de 120°C d'un alcool ou glycol éthyléniques avec des quantités catalytiques de trichlorure de ruthénium trihydraté, en atmosphère d'azote, les hydrogènes des groupements alcool saturent les doubles liaisons voisines.

Les alcools α-éthyléniques primaires ou secondaires donnent avec un rendement excellent les aldéhydes ou cétones saturés correspondants, parfois accompagnés de traces des carbures éthyléniques (remplacements de l'hydroxyle par un hydrogène), ou des aldéhydes ou cétones éthyléniques parents. Ces résultats sont en contradiction apparente avec ceux obtenus en milieu aqueux [2] où $RuCl_3$ transforme les alcools allyliques de façons équivalentes d'une part en oléfines et aldéhydes conjugués, ce qui est présenté comme un transfert intermoléculaire d'hydrogène, et d'autre part en aldéhyde saturé. Cette action du solvant est à rapprocher de ce que nous avions observé dans les transformations de glycols-α biéthyléniques par un complexe du palladium, pour lesquelles un groupe CHOH est transformé en CH_2 en solvant protonique (formamide), alors qu'en milieu aprotonique un groupe CHOH est transformé en CO avec transfert d'hydrogène [3].

On peut ainsi supposer que la molécule $R_1R_2C=CR_3-CHOH-R_4$ est fixée à l'ion métallique central par une liaison π ou π-allylique; en milieu aprotique, le composé carbonylé résulterait de l'enlèvement d'un hydrogène du groupe alcool qui serait transféré par le métal sur l'extrémité de la double liaison, conduisant à l'énol

$R_1R_2CH-C(R_3)=C(OH)R_4$; ou encore le transfert de deux protons sur la double liaison serait assuré par l'ion central donnant directement le composé carbonylé. En milieu protonique, le solvant pourrait se fixer au complexe et donner un hydrure qui se substituerait à l'hydroxyle de la molécule d'alcool fixée sur un autre site, conduisant à l'oléfine $R_1R_2C=CR_3-CH_2R_4$; le composé carbonylé conjugué $R_1R_2C=CR_3-COR_4$ résulterait d'une déshydrogénation de l'alcool, l'hydrogénation par transfert intramoléculaire étant empêchée par neutralisation d'un site actif du complexe par une espèce dérivée du solvant. Effectivement l'oléfine et le complexe carbonylé conjugué ne semblent pas être produits en quantités équivalentes comme le laisserait supposer la stœchiométrie du simple transfert intermoléculaire [2] :

$$2R_1R_2C=CR_3-CHOHR_4$$
$$\rightarrow R_1R_2C=CR_3-CH_2R_4+R_1R_2C=CR_3-CO-R_4+H_2O.$$

Des études de cinétique et de deutériation en cours permettront de préciser ces hypothèses.

Avec les glycols **2**, on obtient des dicétones-α saturées

$$R_1R_2CH-CH(R_3)-CO-CO-CH(R_3)-CHR_1R_2,$$

et avec les glycols **3**, des cétols-α isomères en équilibre

$$Ar-CHOH-CO-CHR_3-CHR_1R_2 \quad \text{et} \quad Ar-CO-CHOH-CHR_3-CHR_1R_2$$

(mais seulement, dans ce dernier cas si $R_1 = R_2 = R_3 = H$). Pour améliorer les rendements et accélérer la réaction, il est commode d'éliminer les produits de réaction au fur et à mesure de leur formation par distillation sous pression réduite. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

TABLEAU

Glycol	Dicétone ou cétols	Rdt %	Produits secondaires Rdt %
$(CH_2=CH-CHOH)_2$	Et—CO—CO—Et	70	7
$(CH_3-CH=CH-CHOH)_2$	Pr—CO—CO—Pr	60	33
$(CH_2=C(CH_3)-CHOH)_2$ (*)	–	0	–
$CH_2=CH-CHOH$ — $CH_3CH=CH-CHOH$	Pr—CO—CO—Et	75	Traces
$Ph-CHOH-CHOH-CH=CH_2$	Ph—CHOH—CO—Et Ph—CO—CHOH—Et	40	0
$Ph-CHOH-CHOH-CH=CH-CH_3$ (**)	–	0	–
$Ph-CHOH-CHOH-C(CH_3)=CH_2$	–	0	–

(*) $RuCl_3, 3H_2O$ insoluble dans ce glycol.

(**) Absence de réaction, même après chauffage prolongé à 170°C.

Avec les glycols-α aromatiques substitués sur la double liaison, le mélange prend une couleur bleu vert intense donnant à penser que le ruthénium est ramené à la valence I et serait alors impropre à réaliser le transfert d'hydrogène considéré. Les glycols-α bitertiaires

$$R_1R_2C=C(R_3)-C(OH)R_4-C(OH)R_4-C(R_3)=CR_1R_2$$

ne réagissent pas, même après chauffage prolongé.

Les glycols-α secondaires-tertiaires

$$R_1R_2C=C(R_3)-CHOH-C(OH)R_4-CR_5=CR_6R_7$$

conduisent aux cétols-α monoéthyléniques

$$R_1R_2CH-CHR_3-CO-C(OH)R_4-CR_5=CR_6R_7,$$

mais avec de mauvais rendements.

En ce qui concerne les glycols-α bisecondaires, biéthyléniques **2**, en plus des dicétones-α prépondérantes, il se forme des produits secondaires :

— des alcools éthyléniques $R_1R_2C=C(R_3)-CH_2-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2$ (résultant de la substitution d'un hydroxyle par un coordinat hydrure sur le métal central) = rendement de 7 % avec le divinylglycol ($R_1 = R_2 = R_3 = H$), de 20 % avec le dipropénylglycol ($R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$);

— de petites quantités (2 à 3 % au maximum) d'un mélange de composés cétoniques des types

$$R_1R_2C=C(R_3)-CO-CH_2-CHR_3-CHR_1R_2$$

et

$$R_1R_2C=C(R_3)-CO-CO-CHR_3-CHR_1R_2.$$

Le dipropénylglycol présente une réaction secondaire particulière qui est la formation d'octatriène-2,4,6 (F 52°C, 10 %) connu. Le rendement en triène peut être nettement amélioré par addition d'un grand excès d'ions Cl^- apportés sous forme de chlorure de lithium, et en utilisant le HMPT comme solvant.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) Y. Sasson et J. Blum, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2167.
(2) J. K. Nicholson et B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 282.
(3) Y. L. Pascal et F. Quetier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 490.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Wittig appliquée aux polycétones-δ à fonctions libres ou protégées. Synthèse de polyènes-δ et de cétones-δ éthyléniques.*

Note (*) de Mme **Jacqueline Ferard**, MM. **Maurice Keravec** et **Pierre-François Casals**, présentée par M. Henri Normant.

La présente Note décrit la synthèse de polyènes-δ, d'acétals-δ éthyléniques et de cétones-δ éthyléniques à structure « exométhylène » par réaction de Wittig du méthylène-triphényl-phosphoranne sur les polycétones correspondantes à fonctions libres ou protégées sous forme d'éthylène acétal.

La photodégradation de polymères hydrocarbonés est souvent attribuée à la présence de groupes carbonylés incorporés lors de la préparation ou formés par oxydation. Il a été en effet montré que les scissions photochimiques selon les mécanismes dits « Norrish I » et « Norrish II » ([1]) interviennent dans les chaînes macromoléculaires, bien qu'avec les rendements quantiques inférieurs à ceux observés pour les cétones légères ([2]). Ils n'en restent pas moins une des causes majeures de la dégradation d'une grande variété de polymères renfermant des fonctions ester ou cétone ([3]).

En vue d'une modélisation de ces réactions de dégradation nous avons entrepris l'étude photochimique et en spectrométrie de masse de diverses polycétones-δ aliphatiques, alicycliques et aromatiques, ainsi que celle de cétones-δ éthyléniques et de polyènes-δ.

La présente Note décrit la synthèse de quelques polyènes-δ aliphatiques, alicycliques et aromatiques présentant des liaisons doubles « exométhylène » dont certains (type A) sont utilisables comme modèles des structures macromoléculaires correspondantes ([4]).

R [ ]n R' (A)

A cette fin nous nous sommes limités à la synthèse de polyènes de type A ou $n = 0, 1$ et 2, $R = R' = CH_3$, $R = R' = n\text{-}C_3H_7$ et $R = CH_3$, $R' = n\text{-}C_3H_7$. Afin de disposer de polyènes où les liaisons doubles présentent des environnements divers nous avons synthétisé également les composés VII à XIV.

Nous avons préparé ces divers polyènes-δ par réaction de Wittig ([5]) sur les polycétones-δ correspondantes ([6]) le réactif étant le méthylène-triphényl-phosphoranne. Nous avons appliqué cette même réaction au cas de polycétones présentant un ou plusieurs groupes carbonyle protégés sous forme d'éthylène acétal ([6]).

Si la réaction de Wittig a été assez souvent appliquée à des composés dicarbonylés, elle ne l'a été que très rarement aux dicétones-1.5 ou polycétones-1.5, l'un des exemples étant le passage de l'heptane dione-2.6 au diméthyl-2.6 heptadiène-1.6 (I) ([7]). Il nous est apparu que le principal obstacle est la facilité de cyclisation des composés polycarbonylés-δ dans le milieu réactionnel basique. Les cyclisations peuvent être minimisées par une adaptation de la technique conventionnelle assurant la neutralité du milieu, à savoir l'utilisation du tertioamylate de sodium en défaut ([8]). Dans ces conditions la réaction est normale dans le cas des dicétones-δ et donne des rendements raisonnables, seule l'heptane dione-2.7 fournit un rendement très médiocre de l'ordre de celui déjà signalé ([7]). Les tricétones et tétracétones-δ nécessitent des conditions plus dures : excès de réactif, temps de réaction prolongé, utilisation de xylène. L'encombrement paraît jouer un rôle impor-

tant, ainsi l'undécane trione-2.6.10 donne le triène normal (IV) alors que la tridécane trione-2.6.10 conduit à côté du triène attendu à une forte proportion de l'alcool diénique XVI dérivant du cétol de cyclisation XV.

De même dans le cas de la tricétone XVIII, préparée selon ([9]), le groupe carbonyle central n'est pas transformé quelles que soient les conditions contrairement au cas voisin du triène VIII. On obtient uniquement la cétone XIX : liquide indistillable purifié par chromatographie sur colonne d'alumine : ν (C=O), 1 735 cm^{-1}; ν (C=C), 1 620 cm^{-1}; δ ($C=CH_2$), 875 cm^{-1}. RMN : triplet, $2,57.10^{-6}$ (4 H); quadruplet, $5,06.10^{-6}$ (2 H); doublet, $5,26.10^{-6}$ (2 H); multiplet, $7,3.10^{-6}$ (10 H).

XVI → XVII

XVIII → XIX

Nous avons montré ([6]) que les chaînes latérales semblent se replier sur le carbonyle central ce qui peut le rendre peu réactif. Cette inertie se retrouve d'ailleurs lors de la formation de dérivés.

Les polyènes-δ préparés ([10]) sont les suivants (I-XV).

I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV

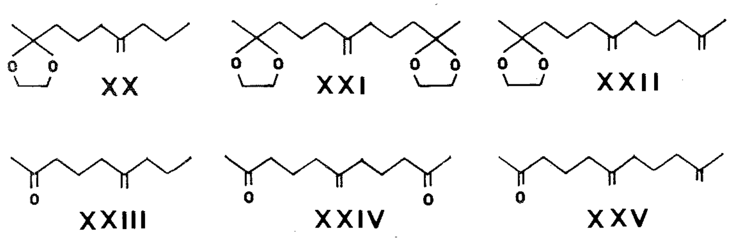
Les spectres en infrarouge de tous ces composés présentent les bandes caractéristiques du groupe « exométhylène » : ν (C−H), 3 080 cm^{-1}; (ν C=C), 1 650 à 1 645 cm^{-1}; δ ($>C=CH_2$), 890 cm^{-1}. Les spectres de RMN sont en accord avec les structures

proposées. Ils présentent tous un signal dans la région $4{,}60\text{-}4{,}80.10^{-6}$ caractéristique des protons des groupes $\rangle C=CH_2$. Les carbures XIII et XIV qui possèdent un groupe $\rangle C=CH_2$ en α d'un cycle aromatique présentent pour ces protons trois signaux : un doublet ($4{,}70$ et $4{,}80.10^{-6}$) pour $\rangle C=CH_2$ cyclique, un doublet (J = 1,5 Hz), $\delta = 5{,}20.10^{-6}$ et un quadruplet (J = 1,5 Hz), $\delta = 5{,}02.10^{-6}$ attribuables respectivement aux protons en *cis* et en *trans* du groupe phényle (X ne présente que ces deux derniers signaux). Les groupes CH_2 en α des liaisons doubles donnent un triplet $\delta = 2{,}00.10^{-6}$ (identifié par deutériation). Tous ces carbures sont transparents dans l'ultraviolet proche sauf X, XIII et XIV qui présentent le spectre de styrènes α substitués : $\lambda_{max} = 200$ et 240 nm (cyclohexane).

Nous avons observé les rendements suivants :

(I) à partir de l'heptane dione-2.6 : 10-15 %; (II) à partir de la nonanedione-2.6 : 70 %, $É_{13}$ 67-68 %; (III) à partir de l'undécane dione-4.8 : 60 %, $É_{0,05}$ 46°, n_D^{21} 1, 4505; (IV) à partir de l'undécane trione-2.6.10 : 60 %, $É_{0,3}$ 85-90°; (V) à partir de la tridécane trione-2.6.10 : 50 %; (VII) à partir du bis-(oxo-2 cyclopentyl) méthane *méso* ([11]) : 80 %, $É_{13}$ 105-106°, n_D^{24} 1,4930; (VIII) à partir de la bis-(oxo-2 cyclopentyl)-2.5 cyclopentanone *trans* ([11 b]) : 70 %, $É_{0,05}$ 138-140°; (IX) à partir du bis-(oxo-2 cyclohexyle) méthane *thréo* ([11]) : 92 %, $É_{0,05}$ 70°, n_D^{27} 1,4975; (X) à partir de la dicétone correspondante, F 107° [([11 a]), ([12])] : 70 % (chromatographie sur colonne d'alumine); (XI) à partir de l'(oxo-3 butyl)-2 cyclohexanone ([13]) : 75 %, $É_{11}$ 92-93°; (XII) à partir de l'(oxo-3 butyl)-2 cyclopentanone ([13]) : 35 %, $É_{12}$ 74-75°; (XIII) à partir de l'(oxo-3 phényl-3 propyl)-2 cyclohexanone ([9]) : 85 %, $É_{0,05}$ 92-93°, n_D^{25} 1,5424; (XIV) à partir de l'(oxo-3 phényl-3 propyl)-2 cyclopentanone ([9]) : 81 %, $É_{0,2}$ 97-98°.

Bien que la transformation par réaction de Wittig d'un seul des groupes carbonyle d'une dicétone ait été parfois réalisée [([14]), ([17])], elle est dans le cas des polycétones-δ étudiées ici, difficile à effectuer, la réaction conduisant à des mélanges. Afin d'éviter cette difficulté nous avons effectué la réaction de Wittig sur des polycétones-δ présentant un ou plusieurs groupes carbonyle protégés sous forme d'éthylène acétal ([6]). Ce groupement se conserve au cours de la réaction et peut être ensuite hydrolysé sélectivement sans isomérisation des liaisons doubles formées. Cette inertie des fonctions acétal a déjà été signalée dans des cas voisins [([15]), ([17])]. Nous avons ainsi préparé les acétals éthyléniques XX à XXII puis par hydrolyse les cétones-δ éthyléniques XXIII à XXV.



Nous avons appliqué la méthode à d'autres polycétones-δ et nous décrirons dans une prochaine publication une synthèse, selon cette technique, de la phytone et de certaines polycétones dérivées.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

([1]) (*a*) C. H. Bamford et R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1504; (*b*) R. G. W. Norrish et C. H. Bamford, *Nature*, 140, 1937, p. 195; (*c*) J. G. Calvert et J. N. Pitts Jr, *Photochemistry*, J. Wiley, New-York, 1966, chap. 5, p. 377.

([2]) P. I. Plooard et J. E. Guillet, *Macromolécules*, 5, 1972, p. 405.

([3]) (*a*) J. C. Guillet et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 233, 1955, p. 153; (*b*) A. R. Monahan, *J. Polymer Sc.*, Part. A 1, 4, 1967, p. 2333; (*c*) G. H. Hartley et J. E. Guillet, *Macromolecules*, 1, 1968, p. 165.

([4]) C. P. Pinazzi et J. Brossas, *Die Makromol. Chem.*, 122, 1969, p. 105.

([5]) (*a*) G. Wittig et U. Schollkopf, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318; (*b*) U. Schollkopf, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 260; (*c*) S. Trippett, *Quarterly Rev.*, 17, 1963, p. 406.

([6]) J. Ferard-Brunner, M. Keravec et P. F. Casals, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2111.

([7]) M. F. Ansell et J. A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 539.

([8]) J. M. Conia et J. C. Limasset, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 193.

([9]) N. S. Gill, K. B. James, F. Lions et K. T. Potts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4923.

([10]) Tous les composés décrits ont une analyse élémentaire en accord avec la structure proposée.

([11]) (*a*) J. Colonge, J. Dreux et H. Delplace, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1635; (*b*) L. Birkofer, S. M. Kim et H. D. Engels, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1495; (*c*) G. R. Newkome, R. C. Montelaro et C. J. Adams, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2728.

([12]) J. Decombe, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1991.

([13]) J. Epsztajn, W. E. Hahn et B. K. Tosik, *Rocz. Chem.*, 44, 1970, p. 431.

([14]) F. Rouessac et J. M. Conia, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3313.

([15]) E. A. Obol'nikova, L. P. Davydova, L. N. Kaloshina, I. E. Valashek, N. T. Yanotovskii et G. I. Samakhvalov, *Zh. Obs. Khim.*, 34, 1964, p. 3975.

([16]) Saucy et Marbet, 19*th I.U.P.A.C. Congress*, Butterworth London, 1963, Abstract A, p. 254.

([17]) A. Maercker, in *Organic Reactions*, J. Wiley, New-York, 14, 1965, chap. 3, p. 270.

Faculté des Sciences du Mans,
Laboratoire de Physicochimie
et Photochimie organiques,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Évolution thermique d'hydroxydes et de sels de diméthyl*-1.1 *alcényl*-2 *pipéridiniums*. Note (*) de MM. **Bruno Hasiak** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition par élimination des hydroxydes et acétates de diméthyl-1.1 (alcène-1″ ou 2″ yl)-2 pipéridiniums s'effectue de préférence par attaque nucléophile de l'hydrogène allylique; en l'absence d'hydrogène allylique, l'hydrogène en 3 est éliminé. L'hydroxyde de diméthyl-1.1 vinyl-2 pipéridinium se transpose.

Nous avons montré récemment ([1]) que l'hydrogène en 3 est le plus facilement éliminé au cours des réactions de pyrolyse de l'hydroxyde et de l'acétate de diméthyl-1.1 phényl-2 pipéridinium. Pour les hydroxydes et acétates de diméthyl-1.1 alcynyl-2 pipéridiniums la réaction par élimination fait intervenir uniquement un hydrogène propargylique. L'orientation de l'élimination au cours de ces réactions suppose une augmentation de la polarisation $C^2 \rightarrow N^+$ due à l'effet donneur du substituant en 2. Cette polarisation est vérifiée par la nature des produits des réactions par substitution à l'aide de l'ion acétique; la substitution porte sur le carbone du radical méthyle, mais aussi sur le carbone 2 et, plus difficilement, sur le carbone 6 pourtant moins encombré.

La présente Note résume les résultats obtenus par pyrolyse d'hydroxydes, acétates et chlorures de N-diméthyl α-alcényl pipéridiniums.

I : Y^-, 1′ $(CH_3)_2$, 2 —$CH{=}CH{-}CH_2R$ (1″ 2″ 3″)

I E : Y^-, 1′ $(CH_3)_2$, 2 —$CH_2{-}CH{=}CH_2$ (1″)

I F : OH^-, $(CH_3)_2$, 2 —C_2H_5

I A $CH_2R = H$; I B $CH_2R = C_6H_5$; I C $CH_2R = CH_3$; I D $CH_2R = C_2H_5$

On constate encore des réactions par élimination de l'hydrogène allylique ou de l'hydrogène en 3, et, lors de la pyrolyse des acétates une transformation non négligeable par substitution du carbone 2. La pyrolyse des hydroxydes constitue une méthode de préparation d'aminoalcadiènes dans les cas où elle fournit un seul isomère que l'on isole par distillation. Tous les hydroxydes de I B à I E se prêtent à cette synthèse d'aminodiènes; I A dont la liaison éthylénique migre dans l'hétérocycle fait exception. Nous avons ainsi préparé facilement (tableau I) le diméthylamino-1 phényl-7 heptadiène-4.6 *trans-cis* (II B) à partir de I B forme *cis*; le diméthylamino-1 octadiène-5.7 *trans* (III C) à partir de I C forme *cis* ou *trans*, ou de I E; le diméthylamino-1 nonadiène-5.7 (III D) *trans-trans* à partir de I D forme *cis*.

II = $(CH_3)_2N{-}(CH_2)_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2R$; II′ = $(CH_3)_2N{-}(CH_2)_3{-}CH{=}C{=}CH{-}CH_3$

III = $(CH_3)_2N{-}(CH_2)_4{-}CH{=}CH{-}CH{=}CHR$; IV = $H_5C_2{-}CH(N(CH_3)_2){-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$;

V = $(CH_3)_2N{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_2H_5$; VI = (cycle) N–CH_3, –$CH{=}CH{-}CH_2R$;

VI E = (cycle) N–CH_3, –$CH_2{-}CH{=}CH_2$; VII = $C_2H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$;

VIII = $(CH_3)_2N{-}(CH_2)_4{-}CH(O{-}CO{-}CH_3){-}CH{=}CH{-}CH_2R$; IX = $CH_3{-}CO_2{-}(CH_2)_4{-}CH(N(CH_3)_2){-}CH{=}CH{-}CH_2R$.

Tableau I

Pyrolyse d'hydroxydes et de sels de pipéridiniums

			Composition du distillat (moles %)						
	Y	Rdt %	II	III	VI	VIII	VIII′	IX	x^*
I B *cis*.....	OH	87	68,8	–	11,6	–	–	–	19,6
I B *cis*.....	Cl	76	3,3	–	86	–	–	–	10,7
I C *cis*.....	OH	76	–	100	–	–	–	–	–
I C *trans*...	OH	81	–	94	–	–	–	–	6
I C *cis*.....	CH_3CO_2	90	10	26	56	5,5	1,8	0,7	–
I C *trans*...	CH_3CO_2	77	13	27	48	8,9	2,7	1	–
I C *cis*.....	Cl	70	14,6	7,4	75	–	–	–	3
I D *cis*.....	OH	93	–	99	Traces	–	–	–	Traces
I D *cis*.....	Cl	78	–	5	90	–	–	–	5
I E........	OH	82	–	100	–	–	–	–	–
I E........	CH_3CO_2	85	–	83,5	16,5	–	–	–	–
I E........	Cl	90	–	1,5	98,5	–	–	–	–

x^* : produits non identifiés.

Aucun des hydroxydes ou acétates de I A à I E n'a fourni d'élimination par attaque nucléophile de l'hydrogène équatorial en 5. L'hydroxyde de I B, qui n'a pas d'hydrogène allylique en β par rapport à l'azote, donne une réaction par élimination de l'hydrogène en 3 (amine II B, tableau I). I C, I D, I E, possèdent des hydrogènes allyliques en 3″ ou en 1″ et un hydrogène équatorial en 3 et en 5; leurs hydroxydes fournissent les aminodiènes III par attaque nucléophile de l'hydrogène allylique en 3″ (transmise par vinylogie) ou en 1″; la décomposition des acétates et chlorures est moins sélective puisque I C conduit par élimination à deux types d'amines (II et III), avec en général prédominance de III.

La forme *cis* ou *trans* de la fonction éthylénique du pipéridinium influe peu sur la composition du distillat (exemple I C *cis* et *trans*). La fonction éthylénique créée est toujours *trans*; lorsque l'attaque nucléophile est transmise par vinylogie les deux fonctions éthyléniques de l'amine sont *trans*, par exemple I D *cis* donne III D tout *trans*, dans le cas contraire la géométrie de la liaison éthylénique de I est conservée, par exemple I B *cis* conduit à II B *trans-cis*.

Les réactions par substitution sont habituellement prédominantes pour les chlorures et acétates de N-diméthyl pépéridiniums; l'acétate de I E fait exception; la réaction par élimination (amine III E) est plus importante que la réaction par substitution (pipéridine VI E) et l'on n'observe pas de substitution des carbones 2 ou 6. Par contre l'acétate de I C *cis* ou *trans*, à côté de la pipéridine VI, nous a fourni les esters d'aminoalcools, de préférence par substitution en 2 (composé VIII) et, plus difficilement par substitution en 6 (IX). VIII' C n'a pas été identifié avec certitude; d'après le spectre de RMN de l'aminoalcool il s'agirait de l'ester acétique du diméthylamino-1 octène-5 ol-7; il résulterait de l'attaque nucléophile du carbone 2″ par l'ion acétique.

PYROLYSE DE DÉRIVÉS DU DIMÉTHYL-1.1 VINYL-2 PIPÉRIDINIUM :

TABLEAU II

Pyrolyse de I A *et de* I F

	Y	Rdt %	Composition du distillat (moles %) II	II′	IV	V	VI	VII	VIII + IX	x
I A.....	OH	90	4,2	8,5	36,5	48,4	Traces	1,4	–	1,1
I A.....	CH_3CO_2	84,5	6	–	–	–	84	–	10	–
I A.....	Cl	92	4,6	–	–	–	95,4	–	–	–
I F......	OH	77	–	–	14,5	84,2	–	–	–	1,3

La pyrolyse de l'acétate et du chlorure de I A (tableau II) est normale. La décomposition de l'hydroxyde de I A est plus surprenante. II A est l'amine attendue de la réaction par élimination d'un hydrogène en 3, II′ A est le diméthylamino-1 heptadiène-4.5; cette amine allénique pourrait provenir de la transposition de II en milieu basique; il est plus probable qu'elle résulte de l'élimination d'un hydrogène en 3 de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 éthylidène-2 pipéridinium qui serait formé par transposition de I A, l'isolement d'un peu de cétone VII renforce cette hypothèse. Dans le distillat nous trouvons 84,8 % d'amines inattendues (IV et V) qui ne peuvent provenir que d'une réaction par élimination à partir d'un produit transposé : l'hydroxyde de diméthyl-1.1 éthyl-2 tétrahydro-1.2.5.6 ou 1.2.3.6 pyridinium; nous avons synthétisé ce dernier (I F), ses produits de pyrolyse (IV F, V F) sont identiques à IV A et V A.

Les chlorures de I A à I E ont été obtenus par cyclisation des esters chlorhydriques de diméthylamino-5 alcénols-1. Le diméthylamino-5 heptène-6 ol-1 a été préparé de la même façon que le dérivé diéthylaminé ([2]); les aminoalcools éthyléniques utilisés pour préparer I B, I C, I D, ont été synthétisés par semi-hydrogénation des aminoalcools acétyléniques ([1]) par le palladium de Lindlar (dérivé *cis*) ou selon ([3]) (dérivé *trans*). I E résulte de la cyclisation du chlorure de diméthylamino-5 octène-7 ol-1 ([4]), cet ester est préparé par action du chlorure de thionyle; l'estérification par HBr à 60° transpose la liaison éthylénique et conduit à I C forme *trans*. I F a été synthétisé à partir de l'hydroxy-3 hexyne-5 ([5]) qui, par aminométhylation, fournit le diméthylamino-7 heptyne-5 ol-3; on passe à l'aminoalcool éthylénique forme *cis* par semi-hydrogénation catalytique; le bromure de cet aminoalcool se cyclise facilement en bromure de I F.

Les pyrolyses ont été effectuées sous vide partiel à des températures inférieures à 100° pour les hydroxydes, de 160 à 200° dans le cas des acétates, de 200 à 220° pour les chlorures. Les analyses ont été effectuées par CPV. Nous avons vérifié les structures par les spectres infrarouge et de RMN des produits, en particulier nous avons utilisé les travaux de ([6]) pour déterminer les formes stéréoisomères des composés diéniques conjugués. Des résultats plus détaillés seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 15 octobre 1973.
([1]) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 899.
([2]) J. Ficini et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1454.
([3]) D. Couturier et C. Glacet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2015.
([4]) C. Glacet et B. Hasiak, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1988.
([5]) M. Bertrand, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1790.
([6]) J. L. H. Allan, C. D. Meakins et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1874.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P, n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions diastéréogènes et substitutions nucléophiles sur des ferrocénophanes chiraux.* Note (*) de MM. **Gérard Tainturier, Khay Chhor Y Sok** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

L'α-diméthylamino [3] (1.1') ferrocénophane [**1**, X = $N(CH_2)_2$] racémique a été préparé et partiellement dédoublé. La substitution du groupement diméthylamino et la réaction de lithiation ont été étudiées. La lithiation est totalement stéréosélective et permet l'accès aux ferrocénophanes du type **2**.

En série ferrocénique, la stéréochimie de la substitution nucléophile est bien connue pour les chaînes latérales et les cycles orthocondensés. Mais les données expérimentales sont fort peu nombreuses lorsque le groupe sortant est porté par le cycle hétérocondensé de ferrocénophanes tels que **1** et **2** ([1]).

1 2 3

2a A = H, H_5C_6, OH ; X = $N(CH_3)_2$

2b A = C_6H_5, H, OH ; X = $N(CH_3)_2$

La parution d'un article récent ([2]) nous oblige à publier divers résultats que nous avons déjà obtenus dans ce domaine.

Préparation des ferrocénophanes du type **1**. — L'amine **1** [X = $N(CH_3)_2$], ($C_{15}H_{19}NFe$), F 89° (hexane) est préparée par action de la diméthylamine et du chlorure d'aluminium sur l'alcool correspondant **1** (X = OH), selon Dixneuf ([3]).

Le dédoublement partiel de cette amine par l'acide tartrique lévogyre dans le méthanol conduit à un sel lévogyre, F 176°, $(\alpha)_D - 17°$ ([4]) qui libère, après hydrolyse, l'amine lévogyre $(\alpha)_D - 11°$.

Un échantillon partiellement dédoublé de cette amine $[(\alpha)_D - 5{,}5°]$ est traité par ICH_3 en excès dans l'acétonitrile. Le sel d'ammonium correspondant F 250°, $(\alpha)_D - 4°$, est hydrolysé en alcool, F 160°, $(\alpha)_D - 6°$. Par application de la réaction de Dixneuf à cet alcool on retrouve l'amine lévogyre de départ $(\alpha)_D - 5{,}5°$.

Ces derniers résultats impliquent, soit une rétention, soit une inversion de configuration du centre de chilarité lors des substitutions nucléophiles. D'autres cycles de transformations sont actuellement à l'étude.

Préparation de ferrocénophanes du type **2**. — Le dérivé lithié **3** racémique a été obtenu en traitant **1** [X = $N(CH_3)_2$] par le *n*-butyllithium dans le mélange éther-hexane. La condensation de **3** sur le benzonitrile conduit à une seule aminocétone **2** [X = $N(CH_2)_3$, A = COC_6H_5], huile rouge; picrate ($C_{28}H_{26}O_8N_4Fe$), F 224° (éthanol).

Le même lithien **3** traité par le diméthylformamide donne uniquement l'aminoaldéhyde **2** [X = $N(CH_3)_2$, A = CHO]; ($C_{16}H_{19}ONFe$), F 80° (pentane); picrate ($C_{22}H_{22}O_8N_4Fe$),

F 189° (éthanol). Cet aminoaldéhyde peut également être atteint par condensation du trioxyméthylène sur l'organolithien **3**, suivie de l'oxydation de l'aminoalcool intermédiaire **2** par le bioxyde de manganèse [X = N $(CH_3)_2$, A = CH_2OH]; ($C_{16}H_{21}ONFe$), F 80° (pentane-hexane). Ce même aminoalcool est accessible par réduction de l'aminoaldéhyde par le borohydrure de potassium.

La quaternarisation de cet aminoalcool donne le sel d'ammonium **2** [X = N $(CH_3)_3I$, A = CH_2OH]; ($C_{17}H_{24}NOIFe$), F 200° (acétonitrile). Le traitement de ce sel par le sodium dans l'ammoniac liquide selon la méthode utilisée par Slocum ([5]) dans des cas semblables conduit à l'alcool **2** [X = H, A = CH_2OH]; ($C_{14}H_{16}OFe$), F 150° (hexane ou dichloroéthane) déjà isolé en série active par Schlögl ([6]).

Si l'on condense l'organolithien **3** dérivé de l'amine **1** [X = N $(CH_3)_2$] sur le benzaldéhyde on obtient, dans l'ordre, après chromatographie préparative sur couche mince (gel de silice G « Merck », éther-pentane 1/1 additionné de diméthylamine), deux alcools **2** *a* ($C_{22}H_{25}ONFe$), F 99° (hexane), 33 % et **2** *b* ($C_{22}H_{25}ONFe$), F 154° (hexane), 66 %.

Quand on effectue la réaction en présence d'un excès d'aldéhyde benzoïque, on isole un seul aminoalcool, **2** *b*. Il se forme en outre l'aminocétone **2** [X = N $(CH_3)_2$, A = COC_6H_5]. La présence de cette cétone peut alors s'expliquer raisonnablement en admettant une réaction d'oxydoréduction entre une molécule de benzaldéhyde et une molécule d'alcoolate de lithium de **2** *a* analogue à celle constatée par Popp ([7]) et Moïse ([8]) dans des cas analogues.

La réduction (KBH_4) de l'aminocétone précédente et l'action de C_6H_5MgBr sur l'aminoaldéhyde **2** [X = N $(CH_3)_2$, A = CHO] sont également stéréosélectives. Ces réactions conduisent respectivement aux aminoalcools **2** *a* et **2** *b*.

Les structures attribuées respectivement aux aminoalcools **2** *a* et **2** *b* reposent, d'une part sur la comparaison des glissements chimiques du proton du groupe C$\underline{H}$OH [([9]), ([10]), ([11])] (**2** *a*, $\delta = 5{,}49.10^{-6}$; **2** *b*, $\delta = 6{,}07.10^{-6}$) et d'autre part sur la stéréosélectivité observée ([11]) lors de la réduction de l'aminocétone et de l'aminoaldéhyde respectivement par les hydrures alcalins et le bromure de phénylmagnésium.

Ces résultats établissent la stéréosélectivité totale de la lithiation de l'amine **1**. Un mémoire détaillé sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) Les configurations absolues représentées en **1** et **2** sont arbitraires.

(2) S. Allenmark et A. Grundström, *Chemica Scripta*, 4, 1973, p. 69.

(3) P. Dixneuf, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1561.

(4) Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur des solutions de concentration 2 g/l dans l'éthanol à 25°.

(5) D. W. Slocum et W. E. Jones, *J. Organometal. Chem.*, 15, 1968, p. 262.

(6) H. Falk, O. Hofer et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 624.

(7) F. D. Popp et E. B. Moynahan, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 454.

(8) C. Moïse, Résultats non publiés.

(9) L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa et I. K. Ugi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 482.

(10) T. D. Turbitt et W. E. Watts, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1227.

(11) C. Moïse, D. Sautrey et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4562.

Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Aldéhydes et précurseurs d'aldéhydes dans les gélatines.*
Note (*) de M. **Jacques Pouradier** et Mme **Marie-Claude Gadet** (1), présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Suspectant la présence d'aldéhydes dans les gélatines, A. Steigmann (2) a essayé de les révéler *in situ* par l'emploi de réactions colorées et tous ceux qui ont poursuivi son étude ont été contraints d'employer la même technique, car il n'a pas été possible jusqu'à présent d'isoler les produits recherchés, ni de les atteindre par une voie différente. Ce semi-échec ne serait pas grave si, à côté d'avantages indéniables liés à sa sensibilité, la colorimétrie ne souffrait d'un handicap sérieux provenant de son manque de spécificité et, après trente années d'effort, l'interprétation des résultats soulève encore bien des points d'interrogation.

Le premier réactif utilisé, à savoir la benzidine, a rapidement été abandonné car certains composants des gélatines, et en particulier les nitrites, simulent l'action des aldéhydes et interdisent toute conclusion concernant la présence de composés carbonylés (3). L'acide thiobarbiturique (ATB) préconisé peu après (4) a eu un sort très différent puisqu'il a acquis la faveur de la plupart des laboratoires intéressés par ces questions. Son emploi s'est répandu malgré sa propension à réagir avec des substances de natures diverses et, évolution assez curieuse, le but des dosages s'est modifié au fur et à mesure que l'on signalait de nouvelles interférences. Utilisé initialement pour visualiser les aldéhydes, et uniquement les aldéhydes, l'ATB est devenu par la suite un moyen de caractérisation des gélatines : l'analyste n'essayant plus d'atteindre une fonction bien définie, mais considérant conjointement tous les constituants susceptibles de réagir dans les conditions opératoires adoptées. Lorsque celles-ci sont normalisées, les densités obtenues deviennent des valeurs caractéristiques des gélatines analysées.

L'ATB est généralement employé en solution hydroacétique, l'eau ajoutée au réactif pour disperser la gélatine représentant selon les modes opératoires de 10 à 50 % du volume du solvant. Les colorants formés ont des couleurs et des intensités très variées. Analysés par spectrophotométrie, ils présentent de deux à cinq bandes situées à 419, 427, 452, 492 et 532 nm.

Les bandes à 452 et 532 nm sont presque toujours très nettes et leurs maximums peuvent être pointés à $\pm$ 1 nm. Elles sont peu influencées par la composition du milieu réactionnel et dans les limites de teneurs en eau indiquées ci-dessus leurs densités varient de moins de 25 %.

Les autres bandes sont généralement peu marquées et ne se manifestant le plus souvent que par un épaulement, il est difficile d'en préciser la position à mieux de $\pm$ 3 nm. Elles sont très sensibles aux variations de composition du solvant et leur amplitude décroît rapidement lorsque la teneur en eau augmente.

Bien que la réaction de l'ATB mette en jeu des aldéhydes [(5), (6)] la formation de colorants ne prouve pas que les gélatines analysées contenaient des aldéhydes, car les produits décelés peuvent avoir été libérés au cours du dosage sous l'influence de l'acide chaud.

Nous reviendrons sur cette question dans un prochain mémoire [7], mais pour l'instant, sans chercher à savoir si la réaction colorée intéresse des aldéhydes pré-existants ou des précurseurs d'aldéhydes, nous allons essayer de déterminer la nature des composés qui ont effectivement réagi avec l'ATB.

La position des bandes d'absorption fournit une indication précieuse, mais la comparaison des longueurs d'onde des maximums avec celles afférentes à des aldéhydes isolés n'est pas le seul critère significatif. Il faut également tenir compte de l'intensité de la coloration et s'assurer que les densités mesurées sont compatibles avec les teneurs maximales possibles dans les gélatines. N'ayant pas trouvé dans la littérature les données nécessaires pour établir ce bilan, nous avons étudié le comportement des principaux aldéhydes susceptibles d'intervenir lors des réactions colorées des gélatines. Chacun d'eux a été examiné à plusieurs concentrations entre 10^{-5} et 10^{-2} M.

La confrontation des résultats ainsi obtenus avec ceux afférents aux gélatines conduit aux conclusions suivantes :

— La bande à 419 nm, observée dans un seul cas, traduit peut-être la présence dans la gélatine en question d'un dérivé du furfural.

— La bande à 427 nm est à rapprocher de celle à 425 fournie par le 5-hydroxyméthylfurfural dans les mêmes conditions opératoires. Toutes deux s'affaiblissent lorsque la teneur en eau du milieu réactionnel augmente et le déplacement bathochrome observé avec le dérivé du furfural lorsque la réaction est faite dans un solvant riche en eau a été retrouvé avec les quelques gélatines qui présentent à cette longueur d'onde une bande suffisamment marquée pour que l'on puisse en pointer le maximum.

— Produite par plusieurs composés carbonylés [8], la bande à 452 nm des gélatines est associée à l'action des aldéhydes glycérique et pyruvique et à celle de la dihydroxy-acétone. En effet, de tous les produits qui donnent une bande à cette longueur d'onde (les trois énumérés ci-dessus, l'éthanal et son dérivé monochloré, le propanal, le butanal, le glyoxal, le dialdéhyde glutarique, l'acroléine, le citral), ces composés sont les seuls qui, ajoutés à des gélatines, se comportent comme leurs constituants naturels, en particulier vis-à-vis des variations de composition du milieu réactionnel. Leur présence dans les gélatines n'a d'ailleurs rien de surprenant si l'on tient compte des sucres associés aux matières premières [[9], [10]] et des transformations qu'ils subissent pendant les traitements en milieu alcalin [11].

Il serait souhaitable de préciser la participation de chacun des trois composés envisagés, mais pour l'instant aucun bilan ne peut être proposé, d'autant plus que le problème n'a probablement pas de réponse en raison des interconversions susceptibles de se produire au cours de la réaction avec l'ATB.

— Obtenue avec des eaux de chaulage concentrées, et avec des solutions d'aldéhydes-alcools partiellement oxydés [12], la bande à 492 nm a été imputée au glyoxal et à ses dérivés, mais cette hypothèse semble devoir être abandonnée car tous les essais effectués depuis lors avec des lots de glyoxal et de méthylglyoxal de provenances variées se sont avérés négatifs, aucune bande, même embryonnaire, n'apparaissant dans ce domaine spectral et cela, sans risque de camouflage par les bandes environnantes qui en sont trop éloignées.

Plusieurs composés donnent des colorants possédant une bande d'absorption au voisinage de 492 nm. Ce sont d'une part l'aldéhyde succinique [490-492 nm [8]], l'aldéhyde glutarique [496 nm], l'acroléine [497 nm] qui exigent une forte teneur en eau pour

développer les bandes en question et d'autre part, les acides nucléiques (ARN, ADN) et leurs sucres [492 nm] dont la réponse est d'autant plus intense que le solvant contient moins d'eau.

De par leur comportement vis-à-vis des variations de composition du milieu réactionnel, les trois aldéhydes se différencient nettement des constituants actifs des gélatines. Ceux-ci se rapprochent par contre suffisamment des acides nucléiques pour que l'on soit tenté d'attribuer la bande à 492 nm des gélatines aux dérivés nucléiques qu'elles contiennent.

Cette hypothèse ne peut cependant pas être acceptée sans discussion car l'expérience montre que l'addition de gélatine dans une solution d'acide nucléique provoque toujours une diminution, pouvant aller jusqu'à la disparition totale de la bande à 492 nm. Pris isolément, les acides nucléiques réagissent avec l'ATB selon plusieurs mécanismes dont l'évolution est conditionnée par l'environnement [teneur en eau du solvant, concentration des sels minéraux Fe (II), Fe (III), Cu (II), etc.] et l'influence de la gélatine doit provenir d'un de ses constituants qui interfère dans la compétition opposant les différents processus. Dans ces conditions, la bande à 492 nm des gélatines dépend simultanément des acides nucléiques et du, ou des composés connexes et cette antinomie explique l'échec de toutes les tentatives pour relier la densité à 492 nm à la teneur en acides nucléiques.

— La bande à 532 nm, qui intervient dans de nombreux dosages avec l'ATB (analyse de tissus pathologiques, de matières grasses, de sucres après oxydation periodique) est associée au dialdéhyde malonique. Cet aldéhyde se forme dans les gélatines à partir de certains microconstituants tels les oses et les lipides et l'addition d'aldéhyde malonique, ou d'un de ses précurseurs, à une gélatine entraîne toujours une augmentation de la densité à 532 nm. L'effet est proportionnel à la quantité de produit ajouté, le coefficient de proportionalité dépendant simultanément du composé ajouté et de la gélatine de base.

CONCLUSIONS. — La réaction colorée de l'acide thiobarbiturique (ATB) avec les gélatines fait intervenir les composés suivants :

- aldéhyde glycérique;
- aldéhyde pyruvique (méthylglyoxal);
- dihydroxyacétone;
- aldéhyde malonique;
- 5-hydroxyméthylfurfural;
- produits de décomposition des acides nucléiques.

L'acide pyruvique, cité précédemment, a été omis ici volontairement car sa réactivité vis-à-vis de l'ATB est beaucoup trop faible pour qu'on puisse le déceler avec ce réactif et toute conclusion concernant sa présence ou son absence dans les gélatines serait illusoire.

La liste ci-dessus n'est probablement pas exhaustive car certains composés peuvent avoir échappé à la prospection en raison de leur dilution, ou de leur dissimulation par une substance voisine. Cependant, telle quelle, elle complète efficacement nos publications antérieures ([13]) et, attirant l'attention sur les dérivés du furfural et sur l'aldéhyde malonique, elle fait entrevoir de nouveaux aspects de la chimie des gélatines.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

([1]) Avec la collaboration technique de M. Gustave Collière.

([2]) A. STEIGMANN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62, 1943, p. 206-208.

([3]) A. STEIGMANN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 1945, p. 220.

([4]) A. STEIGMANN, *Sci. Ind. phot.*, [2], 21, 1950, p. 10-16.

([5]) A. W. DOX et G. P. PLAISANCE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 2156-2164 et 2164-2166.

([6]) W. L. EVANS et D. CH. O'DONNELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2543-2556.

([7]) J. POURADIER, à présenter à la *3rd Conference on Photographic Gelatin*, The Royal Photographic Society, Cambridge, Septembre 1974.

([8]) G. DEVAUX, *Thèse*, Bordeaux, 1964.

([9]) J. POURADIER et A. M. VENET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 347-350.

([10]) J. POURADIER, *Chimia*, 21, 1967, p. 560-566.

([11]) NEF, *Ann.*, 403, 1914, p. 208-213.

([12]) J. M. LANDUCCI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 124-127.

([13]) J. M. LANDUCCI, J. POURADIER et M. DURANTE, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, G. Stainsby Editor, Pergamon Press, 1958, p. 62-67.

Centre de Recherches
de la Société Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons*,
94300 *Vincennes*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Température de fusion des petits cristaux.*
Note (*) de M. **Jean-Pierre Borel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On peut tenter une approche phénoménologique du problème de la fusion des petites particules bien que l'on soit fort éloigné de la limite thermodynamique des théories statistiques (pour fixer les idées, nous considérons des particules dont les dimensions sont inférieures à 100 Å).

En introduisant le modèle de la phase superficielle de Gibbs on trouve que le potentiel chimique d'un cristal est modifié par un terme de surface $2\gamma_i/\rho\, h_i$ où γ_i est la tension superficielle de la face i du cristal et h_i la distance de cette face à un point central. [On suppose ici que la forme du cristal obéit à l'équation de Curie-Wulff : γ_i/h_i = Cte (1), (2).]

Cette augmentation du potentiel chimique entraîne une modification des propriétés thermodynamiques du solide et en particulier en abaissement de la température de fusion.

D'un point de vue phénoménologique on peut définir une température de fusion en écrivant l'égalité des potentiels chimiques de la phase liquide, de la phase solide et de la phase gazeuse.

Dans le cas qui nous intéresse, il faut considérer l'existence simultanée d'une particule solide, d'une particule liquide de même masse et d'une phase vapeur en équilibre chimique avec ces deux particules. Les équations caractéristiques du point triple $\mu_{\text{liquide}} = \mu_{\text{gaz}} = \mu_{\text{solide}}$ permettent de rechercher la température de fusion T_F.

Les potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase solide sont donnés par les équations suivantes (au premier ordre) :

$$\mu^L = \frac{2\gamma^L}{\rho^L r^L} + \mu_0^L,$$

$$\mu^S = \frac{2\gamma_i}{\rho^S h_i} + \mu_0^S.$$

(L'indice L désigne le liquide, l'indice S désigne le solide, les γ sont les tensions superficielles, les ρ sont les masses spécifiques, les μ_0 sont les potentiels chimiques usuels des phases infinies, r^L est le rayon de la goutte, les h_i sont les dimensions du cristal définies par l'équation de Curie-Wulff.)

Exprimons la quantité μ^L/T par un développement en série de puissance autour de la température $T = T_0$ et de la pression $P = P_0$ qui correspondent au point triple des phases considérées en limite thermodynamique. Par définition même de T_0 et de P_0, on a

$$\mu_0^L(T_0, P_0) = \mu_0^S(T_0, P_0) = \mu_0^{\text{vapeur}}(T_0, P_0).$$

En tenant compte des relations (qui découlent de l'équation de Gibbs-Duhem) :

$$\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2 m} \quad \text{et} \quad \frac{\partial(\mu/T)}{\partial P} = \frac{1}{T\rho},$$

où H est l'enthalpie et m la masse de la substance considérée, on obtient le développement

$$\frac{\mu^L}{T}=\frac{\mu^L(T_0, P_0)}{T_0}-\frac{H^L(T_0, P_0)}{m T_0^2}(T-T_C)+\ldots+\frac{1}{\rho^L T_0}(P^L-P_0)+\ldots.$$

On a le droit d'écrire une équation du même type pour la phase solide. En effet, lorsque la condition de Curie-Wulff est vérifiée, le travail peut s'écrire d'une manière purement formelle $dW=-P\,dV$, où la grandeur P est donnée par l'équation

$$P=P_{ext}+\frac{2\gamma_i}{h_i}\quad(^1).$$

Ainsi, la condition d'équilibre

$$\mu_{solide}=\mu_{liquide}$$

devient

$$\frac{TL(T_0, P_0)}{T_0^2}(T-T_0)+\ldots+\frac{T}{T_0\rho^S}(P^S-P_0)+\ldots+\frac{T}{T_0\rho^L}(\rho^L-\rho_0)=0.$$

La quantité L est la chaleur latente de fusion :

$$L(T_0, P_0)=\frac{H^L-H^S}{m}.$$

La pression P^L est donnée par la loi de Laplace :

$$P^L=P_{ext}+\frac{2\gamma^L}{r^L},$$

nous avons vu que la grandeur P^S est donnée par une forme semblable :

$$P^S=P_{ext}+\frac{2\gamma_i}{h_i}.$$

Pour des dimensions de 10 à 100 Å les termes superficiels sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs à P_0 et à P_{ext}. En tenant compte de l'équation de Planck :

$$\frac{\partial L}{\partial T}=\frac{L}{T}+C^L-C^S,$$

on trouve une équation d'équilibre au deuxième ordre :

$$L(T_0, P_0)(\theta-1)\left[1-\frac{1}{2}(\theta-1)\right]-\frac{T_0}{2}(C^S-C^L)(\theta-1)^2$$
$$+2\left[\frac{\gamma_i}{\rho^S h_i}-\frac{\gamma^L}{\rho^L p^L}\right]-2\left[\frac{\chi^S}{\rho^S}\left(\frac{\gamma_i}{h_i}\right)^2-\frac{\chi^L}{\rho^L}\left(\frac{\gamma^L}{\rho^L}\right)^2\right]=0,$$

où $\theta=T/T_0$ et où χ est le coefficient de compressibilité isotherme.

Expérimentalement on constate que les particules solides de très petites dimensions se présentent généralement sous la forme de sphère de rayon r^S.

Cela permet d'écrire :

$$r^{L} = r^{S}\left(\frac{\rho^{S}}{\rho^{L}}\right)^{1/3}.$$

Au premier ordre l'équation d'équilibre devient alors

$$L(T_0, P_0)(\theta - 1) + \frac{2}{\rho^{S} r^{S}}\left[\gamma^{S} - \gamma^{L}\left(\frac{\rho^{S}}{\rho^{L}}\right)^{2/3}\right] = 0,$$

où γ^{S} est un coefficient moyen de tension superficielle du solide.

Hansen (3) a établi une équation d'équilibre chimique un peu différente de l'expression obtenue ici qui correspond à notre résultat dans l'approximation du premier ordre :

$$\frac{\Delta T_F}{T_F} = -\frac{2}{\rho^{S} r^{S} L}\left[\gamma^{S} - \gamma^{L}\left(\frac{\rho^{S}}{\rho^{L}}\right)^{2/3}\right] = 0.$$

D'autres calculs ont été développés par Reiss et Wilson (4) en supposant l'existence d'une couche liquide entourant la particule solide. L'épaisseur de cette couche est indéterminée et figure comme un paramètre de la théorie.

Du point de vue expérimental il a été effectivement constaté une diminution de la température de fusion lorsque la taille des particules décroît [(5) à (8)].

Néanmoins, à cause du caractère un peu qualitatif de ces résultats il ne semble pas que l'on puisse encore conclure sans ambiguïté en faveur de l'un ou l'autre des modèles proposés.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, Desoer, 1951.
(2) F. Piuz et J.-P. Borel, *Phys. Stat. Sol.*, (A), 14, 1972, p. 129-133.
(3) K. J. Hanszen, *Z. Physik*, 157, 1960, p. 523-553.
(4) H. Reiss et I. B. Wilson, *J. Colloïd Sci.*, 3, 1968, p. 551-561.
(5) J. R. Sambles, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 324, 1971, p. 339-351.
(6) C. J. Coombes, *J. Phys. F. Metal. Phys.*, 2, 1972, p. 441-449.
(7) C. R. M. Wronski, *Brit. J. Appl. Phys.*, 18, 1967, p. 1731-1737.
(8) M. B. Blackman et J. R. Sambles, *Nature*, 226, 1970, p. 938.
(9) Ph. Buffat, Mesures faites au laboratoire de physique expérimentale de l'École Polytechnique de Lausanne (à paraître).

Laboratoire de Physique expérimentale,
École Polytechnique Fédérale,
33, avenue de Cour,
Lausanne, Suisse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les configurations des amino-*4 *et acétylamino-*4 *pyrimidines et de leurs dérivés.* Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Mussetta**, MM. **Mohamed Selim** et **Nguyen Quang Trinh**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les moments électriques en solution benzénique ou dioxannique ont été déterminés pour les amino-4 et acétylamino-4 pyrimidines et une série de leurs dérivés.

Ces moments ont été interprétés en termes de conformation préférentielle et d'interaction entre le groupe amino ou acétylamino avec les N du cycle aza-aromatique.

Nous avons déterminé les moments électriques en solution benzénique (ou, à défaut, dioxannique) pour les molécules ci-après, toutes caractérisées par une très faible solubilité dans les solvants non polaires. Parmi ces derniers, le benzène s'est révélé le meilleur; et bien qu'il y ait une légère association entre les amines aza-aromatiques et le benzène, comparable à celle existant entre l'aniline et le benzène ([1]), elle donne lieu à la formation de complexes dont le moment ne diffère que de quelques centièmes de debye de celui du soluté libre ([2]).

L'amino-4 pyrimidine **1** n'étant pas soluble dans le benzène, son moment 3,95 D a été déterminé en solution dioxannique. Il est difficile d'interpréter cette valeur en toute rigueur, car dans une telle solution il existe une liaison hydrogène entre un hydrogène de l'amino [celui situé le plus loin de l'atome N (3) du cycle] et un oxygène de la molécule de dioxanne. Dans le complexe amine aza-aromatique...dioxanne, l'effet mésomère présent dans l'amine, en stabilisant le schéma ionique $\overline{N}$ $H-O^+$, accroît le moment apparent de la molécule.

L'amino-4 pyrimidine **1** et la N-méthylamino-4 pyrimidine **5** peuvent théoriquement exister sous les trois formes tautomères :

R=H ou CH_3

Fig. 1

alors que la N-diméthylamino-4 pyrimidine **2** a une structure amine sûre fixée par sa synthèse ([3]).

La comparaison des moments expérimentaux 3,95 D (valeur qu'il faudrait diminuer légèrement pour avoir celle du moment du soluté libre) et 3,71 D pour les composés **1** et **5** avec le moment expérimental 3,88 D du composé **2**, confirme les résultats des études par spectroscopie infrarouge, ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire ([3]) qui montrent que les deux premiers existent sous la forme amine.

Nous avons fait l'analyse des moments des N-méthylamino (ou N-diméthylamino)-4 pyrimidines en tenant compte, d'une part, de la conjugaison de la paire d'électrons libres de l'azote du groupe pyramidal amino et les électrons π du cycle aromatique ou aza-aromatique, qui a pour conséquence d'empêcher la libre rotation autour de la liaison $C_{ar}-N$, d'autre part, des effets d'interaction entre l'amino et les deux atomes d'azote de l'hétérocycle.

Le moment de la N-diméthylamino-4 pyrimidine **2** peut être calculé en considérant

$$\vec{\mu}(2) = \vec{\mu}_1 \text{(N-diméthylamino-4 pyridine)} + \vec{\mu}_2 \text{(pyridine)} \quad (\textit{fig. } 2);$$

d'autre part :

$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_{PhNMe_2} + \vec{\mu}\text{(pyridine)}.$$

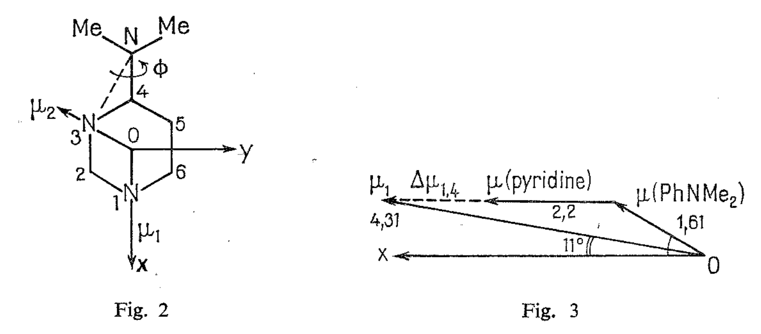


Fig. 2 Fig. 3

Dans la molécule de diméthylaniline, l'énergie de conjugaison qui est de l'ordre de 8 kcal/mole ([4]), est insuffisante pour assurer la planéité de la molécule. Smith ([5]) a montré que dans la position où l'interaction de la paire d'électrons libres de l'azote et les électrons π du cycle est maximale, son moment (1,61 D) est incliné de 30° sur le plan du benzène. En composant μ $(PhNMe_2)_2$ et μ (pyridine) (*fig.* 3) et en prenant μ_1 (N-diméthylamino-4 pyridine) = 4,31 D ([6]), on peut déduire du schéma que la direction de μ_1 est inclinée sur le plan du cycle d'un angle de 11°, et mettre en évidence un moment d'interaction $\Delta\mu_{1,4}$ égal à 0,65 D.

TABLEAU

N°	Composé	μ (debye)
1.	Amino-4 pyrimidine	3,95 (D)
2.	N-diméthylamino-4 pyrimidine	3,88 (B)
3.	Méthyl-2 N-diméthylamino-4 pyrimidine	3,62 (B)
4.	Phényl-2 N-diméthylamino-4 pyrimidine	3,55 (B)
5.	N-méthylamino-4 pyrimidine	3,71 (B)
6.	Phényl-2 N-méthylamino-4 pyrimidine	3,52 (B) 3,71 (D)
7.	Acétylamino-4 pyrimidine	2,68 (B)
8.	Méthyl-2 acétylamino-4 pyrimidine	2,52 (B)
9.	N-méthylacétylamino-4 pyrimidine	3,06 (B)
10.	Phényl-2 N-méthylacétylamino-4 pyrimidine	2,84 (B)
11.	Pyrimidine	2,28 (B)

(B) et (D) indiquant le solvant utilisé, benzène ou dioxanne.

En effet, par effet mésomère —M, l'azote placé en para par rapport à l'amino, charge positivement le carbone substitué par ce groupe, ce qui accroît d'une certaine quantité le moment mésomère de l'amino. L'azote placé en ortho de l'amino dans la molécule **2** crée par le même processus un moment d'interaction $\Delta\mu_{3,4}$. Comme les longueurs de ces deux moments d'interaction sont entre elles dans le rapport de 1,7, on peut estimer à 0,4 D le moment $\Delta\mu_{3,4}$ qui fait un angle de 30° avec la droite N (amino)... C (4).

A partir de ces résultats, le calcul fait pour le dérivé **2** dans le cas d'une torsion φ nulle de la liaison C (4) – N (amino), donne un moment de 4,15 D. Pour rendre compte de la valeur 3,88 D du moment expérimental, il semble nécessaire d'admettre une torsion de cette liaison de 6°5 environ dans un sens tel qu'elle amène un des méthyles à proximité de l'atome N (3) du cycle.

On peut attribuer cette même configuration à la méthyl-2 N-diméthylamino-4 pyrimidine **3** (μ_{exp} = 3,62 D) et à la phényl-2 N-diméthylamino-4 pyrimidine **4** (μ_{exp} = 3,55 D). Ainsi, en prenant pour valeur du moment du groupe méthyle (en position ortho par rapport aux deux azotes de la pyrimidine) celle déduite du moment des orthopicolines ([7]) et de la pyridine, on trouve un moment de 3,67 D pour le dérivé **3**. Le moment observé du dérivé **4** indique que l'effet d'interaction est ici plus sensible quand le substituant en 2 est un phényle. Nous avons fait dans un travail antérieur une observation analogue sur la phényl-2 méthylmercapto-4 pyrimidine ([8]).

Le moment de la N-méthylamino-4 pyrimidine **5** a été analysé de la même façon que pour le composé **2**. Mais le groupe – NHMe n'est pas symétrique et sa position privilégiée doit être celle dans laquelle son hydrogène est du côté de l'azote N (3) du cycle

$$\vec{\mu}(5) = \mu_1 \text{ (N-méthylamino-4 pyridine)} + \vec{\mu}_2 \text{ (pyridine)}$$

et

$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_{PhNHMe} + \vec{\mu} \text{ (pyridine)}.$$

En adoptant μ (N-méthylaniline) = 1,68 D, incliné à 40° sur le plan du benzène et μ_1 (N-méthylamino-4 pyridine) = 4,26 D ([9]), on trouve que la direction de μ_1 fait un angle de 15°5 avec le plan du cycle et que les deux moments d'interaction $\Delta\mu_{1,4}$ et $\Delta\mu_{3,4}$ sont 0,60 et 0,35 D.

Le calcul final de μ (5) dans le cas d'une torsion nulle de la liaison C (4) – N (amino) donne 4,06 D et pour rendre compte du moment expérimental 3,71 D, il faudrait admettre une rotation de 9°5 environ de la pyramide CNHMe, rapprochant l'hydrogène de l'azote du cycle et renforçant la liaison hydrogène H – N.

Le moment de l'acétylamino-4 pyrimidine **7** a été calculé en considérant

$$\vec{\mu}(7) = \vec{\mu} \text{ (acétanilide)} + \vec{\mu} \text{ (pyrimidine)}.$$

Le groupe acétylamino NHCOMe étant plan ([10]), les moments de l'acétanilide et de ses dérivés substitués en para (par Cl, Br, NO_2, ...) sont, quelle que soit la valeur de la rotation du phényle, des vecteurs situés dans le plan du groupe. Par ailleurs le calcul de l'angle que fait le moment de l'acétanilide [dont le groupe acétylamino a une conformation du type *endo*, qui implique la position de l'oxygène en *cis* du carbone 4 ([11])] avec l'axe N – Ph (dirigé de N vers Ph) est égal à 75° $\pm$ 2 ([12]).

En prenant μ (acétanilide) = 3,65 D ([13]) et μ (pyrimidine) = 2,28, on trouve que la structure du composé **7** (μ_{exp} = 2,68 D) est celle dans laquelle le groupe acétylamino a la forme *endo* avec son oxygène dans la position la plus favorable, c'est-à-dire en *trans* de l'azote N (3) du cycle (*fig.* 4 *a*). Le moment évalué de cette forme *endo* est 2,64 D, en très bon accord avec la valeur observée, tandis que la forme *exo* aurait un moment théorique beaucoup plus faible.

On peut déduire aussi pour la méthyl-2 acétylamino-4 pyrimidine **8** ($\mu_{exp} = 2{,}52$ D) la même conformation de type *endo*.

Fig. 4

Fig. 5

Des calculs analogues ont été appliqués à la N-méthylacétylamino-4 pyrimidine **9** :

$$\vec{\mu}(\mathbf{9}) = \vec{\mu}(\text{méthylacétanilide}) + \vec{\mu}(\text{pyrimidine}).$$

Le méthylacétanilide possède par contre, comme l'a montré Pedersen ([14]) par étude des rayons X, une conformation de type *exo* caractérisée par un angle φ de rotation du phényle atteignant 90°. L'angle que fait le moment du groupe méthylacétylamino avec l'axe N–Ph, calculé à partir des moments 3,57 D du N-méthylacétanilide, 1,48 D du bromobenzène et 2,32 D du parabromo N-méthylacétanilide ([15]), est alors égal à 153°. En composant μ (méthylacétanilide) et μ (pyrimidine) et considérant que les deux méthyles n'ont pas ici de position privilégiée, on peut déduire (*fig.* 5) que le dérivé **9** ($\mu_{exp} = 3{,}06$ D) serait constitué par un mélange équimoléculaire des deux formes *exo* auquel correspond un moment théorique de 3,07 D.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) C. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3838; G. Pannetier, L. Abello et P. Mignotte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2964.

(2) H. Lumbroso et J. Barassin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3143.

(3) P. Lardenois, Mme M. Selim et M. Selim, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1858.

(4) I. P. Romm, E. N. Guryanova et K. A. Kocheshkov, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 2455.

(5) J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 81.

(6) A. R. Katritzky, E. W. Randall et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1769; H. Lumbroso, C. Pigenet, Mme R. Nasielski-Hinskens et R. Promel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1833.

(7) C. W. N. Cumper, A. I. Vogel et S. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3621.

(8) M. T. Mussetta, Mohamed Selim et Nguyen Quang Trinh, *Comptes rendus*, 276, Série C, 1973, p. 1341.

(9) C. W. N. Cumper et A. Singleton, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 1096.

(10) R. A. Russel et H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta*, 8, 1956, p. 138.

(11) C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, 21, 1966, p. 442.

(12) H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2132.

(13) J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4700.

(14) B. F. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1415.

(15) H. B. Thompson et K. M. Hallberg, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2486.

Laboratoire de Chimie structurale,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Reims,
51100 *Reims*
et
Centre d'Études et de Recherches
de Chimie organique appliquée, C. N. R. S.,
94320 *Thiais.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Caractères généraux de la cinétique de dépôt de carbone pyrolytique lors de la décomposition hétérogène d'hydrocarbures polyaromatiques.* Note (*) de MM. **André Wehrer**, **Xavier Duval** et **Pierre Wehrer**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La vitesse de décomposition d'un hydrocarbure polyaromatique sur un filament de carbone incandescent — et donc la vitesse de dépôt de carbone pyrolytique — passe par une valeur maximale lorsque la température du filament varie. On attribue ce comportement au fait que la décomposition ne s'effectue que sur certains sites du carbone pyrolytique dont le nombre diminue lorsque la température du filament va croissant par suite d'un effet de « cicatrisation thermique » de la surface, et dont l'activité chimique se trouve bloquée aux plus basses températures en raison de la chimisorption inhibitrice d'une substance hydrogénée.

Poursuivant l'étude du mécanisme de formation du pyrocarbone à la suite de la décomposition exclusivement hétérogène de molécules carbonées — dans les travaux précédents il s'agissait d'hydrocarbures légers [1] — nous présentons ici les premiers résultats relatifs à la décomposition de molécules organiques lourdes. Notre choix s'est porté sur quelques molécules polyaromatiques dont le rapport carbone/hydrogène est particulièrement élevé (le naphtalène $C_{10}H_8$, l'anthracène $C_{14}H_{10}$, le pyrène $C_{16}H_{10}$ et le pérylène $C_{20}H_{12}$); ce facteur était de nature, pensait-on ,d'une part à faciliter l'analyse des produits de réaction stables prévisiblement constitués d'hydrogène et d'hydrocarbures simples facilement identifiables, d'autre part à limiter la formation de radicaux libres pour l'étude desquels nous ne sommes pas équipés.

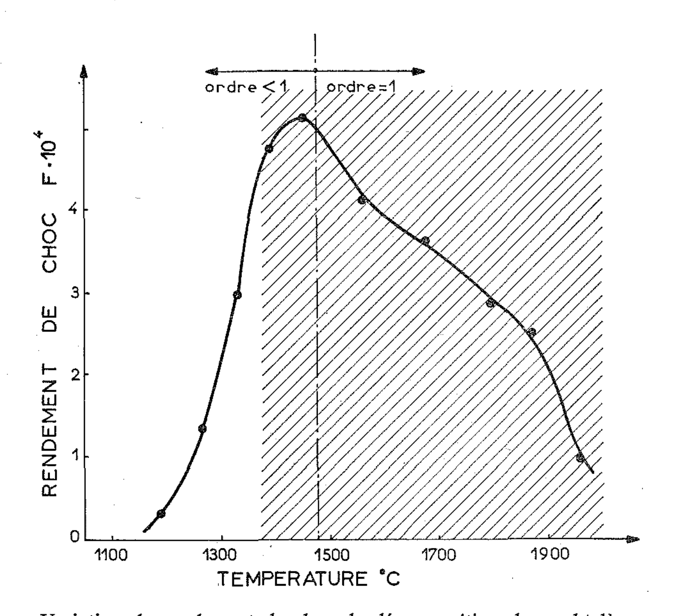
La technique expérimentale reste en effet celle décrite antérieurement : un courant d'hydrocarbure sous de faibles pressions ($< 10^{-2}$ mm de mercure) passe sur un filament de carbone chauffé par effet Joule au contact duquel s'effectue la décomposition; les produits de réaction gazeux stables sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse.

Dans tout l'intervalle de température étudié (1 000-2 000°C) la décomposition des hydrocarbures polyaromatiques considérés donne naissance essentiellement à de l'hydrogène; on trouve également de petites quantités d'acétylène (de 1 à 3 %). La diminution de la résistance électrique du filament témoigne de l'existence effective d'un dépôt de carbone à sa surface; celle-ci prend d'ailleurs un éclat « métallique » révélateur. Cependant, lorsque les expériences se poursuivent durant plusieurs jours, les parois de la cellule contenant le filament se recouvrent progressivement d'un film brunâtre dont la formation ne peut être due qu'à des radicaux libres provenant du filament incandescent. Nous n'avons pas été en mesure de préciser leur nature, ni d'évaluer les quantités produites. Mais à en juger par la lenteur de la formation du film, cette production de radicaux libres semble relativement peu abondante.

La figure donne en fonction de la température la vitesse de décomposition du naphtalène calculée à partir des quantités d'hydrogène formé (les vitesses de réaction sont exprimées en rendements de choc efficaces — fractions des chocs suivies de décomposition — rapportés à l'unité d'aire géométrique de l'échantillon); les mesures de résistance électrique du filament confirment bien l'existence d'une vitesse maximale de dépôt de carbone. Les

autres hydrocarbures fournissent des courbes semblables. Précisions que, d'une façon générale, chaque maximum se situe à des températures d'autant plus élevées que la pression de réactif est elle-même plus forte.

Les points qui définissent la courbe ci-dessous représentent des vitesses de décomposition que l'on doit considérer comme caractéristiques des températures de réaction correspondantes car elles sont reproductibles. Cependant leur obtention n'est bien souvent acquise qu'à l'issue d'un régime transitoire dont l'allure et l'importance dépendent de l'histoire antérieure de l'échantillon. De par leurs caractéristiques ces régimes transitoires apparaissent en tout point identiques à ceux observés antérieurement lors de l'étude des réac-



Variation du rendement de choc de décomposition du naphtalène en fonction de la température du filament de carbone.
Pression de naphtalène : 2.10^{-3} mm de mercure.
(Dans la zone hachurée l'état de surface du carbone est une fonction de la température.)

tions de gazéification du carbone à hautes températures et maintes fois décrits ici-même ([2]). Manifestement donc ils tiennent à des changements de l'état de surface du carbone lesquels modifient la réactivité de l'échantillon de la manière suivante : plus la température de réaction est élevée, moins le filament se montre capable de décomposer les molécules d'hydrocarbure. Cette désactivation pourrait simplement traduire des modifications de la rugosité de l'échantillon qui affecteraient l'accomodation thermique des molécules incidentes. Rappelons cependant que dans le cas des réactions de gazéification, X. Duval avait écarté cette interprétation au profit d'une autre, plus originale, suivant laquelle la réaction a lieu exclusivement sur certains sites dont la concentration superficielle va en diminuant à mesure que la température de réaction augmente; ces sites auraient en effet la propriété, les hautes températures aidant, de se désactiver spontanément grâce à un processus de « cicatrisation thermique » de la surface ([3]). Quoi qu'il en soit, il faut bien souligner que le coefficient thermique négatif de la réaction observé sur la figure au-delà

de 1 500°C n'est imputable qu'à ces modifications alors importantes de l'état de surface du carbone — les régimes transitoires s'y montrent particulièrement spectaculaires. L'étude détaillée de ces régimes transitoires montre sans ambiguïté que dans ce domaine de température l'énergie d'activation de la réaction prend en réalité des valeurs positives encore que très petites (elles tendent vers zéro aux plus hautes températures).

L'ordre de la réaction de décomposition est égal à un au-delà du maximum. Mais en-deçà du maximum il est inférieur à l'unité, l'écart à un étant d'autant plus marqué que la température considérée est plus basse. Également observé à diverses reprises lors de l'étude des réactions de gazéification, ce phénomène est interprété classiquement comme étant la manifestation d'une adsorption inhibitrice d'un produit de réaction sur la surface de l'échantillon. L'agent chimisorbé pourrait être ici l'hydrogène ou un radical hydrocarboné.

La mise en évidence de cette inhibition est fondamentale car elle montre que la décomposition de la molécule résulte moins de son simple contact avec le solide incandescent que de son libre accès à une certaine fraction de la surface qui paraît devoir exercer une action spécifique. En conséquence, des deux interprétations évoquées précédemment susceptibles d'expliquer la désactivation de la surface à hautes températures — une évolution de la rugosité ou la cicatrisation d'éventuels centres réactifs — c'est la seconde qui comme dans les réactions de gazéification, s'avère la plus plausible.

Les expériences que nous avons effectuées ne permettent pas d'évaluer la fraction de la surface totale sur laquelle a lieu la décomposition — la surface réactive. Cependant on peut remarquer que les valeurs extrêmement faibles prises par l'énergie d'activation aux plus hautes températures pourraient s'interpréter comme étant la conséquence d'un rendement de choc très élevé sur la surface réactive, voisin de l'unité; mais puisque le rendement de choc mesuré expérimentalement — celui rapporté à la surface totale — est petit, inférieur à 10^{-3}, on est tenté de conclure que la surface réactive n'occupe en fait qu'une fraction minime de la surface totale de l'échantillon.

Nous ne pensons pas que les inconnues qui subsistent à propos de la production de radicaux libres puissent remettre en question les considérations développées ici. Certes, des phénomènes de même nature que ceux mis en évidence lors de la décomposition d'hydrocarbures sur certaines surfaces métalliques — un dépôt de carbone n'est observé qu'aux températures moyennes, aux températures plus élevées il y a formation de radicaux libres ([4]) — pourraient également expliquer l'évolution du rendement de choc stationnaire en fonction de la température : la diminution de la vitesse de décomposition à très hautes températures ne serait alors qu'apparente, les radicaux libres formés étant piégés sur les parois du réacteur. Mais ce mécanisme n'est pas à même de rendre compte de l'importance des régimes transitoires observés (la quantité de carbone déposé à la surface durant ces régimes transitoires pourrait constituer jusqu'à une dizaine de couches atomiques si elle était répartie uniformément à la surface géométrique de l'échantillon, et bien davantage si l'on ne prenait en compte que la seule surface réactive beaucoup plus réduite).

En ce qui concerne le mode d'action des sites réactifs on ignore à l'heure actuelle si leur rôle est de faciliter l'accomodation thermique de la molécule d'hydrocarbure — en rendant possible une physisorption plus tenace — ou d'induire directement — grâce à des interactions plus fortes, de type chimique — la rupture de la molécule d'hydrocarbure dont les fragments se chimisorberaient à la surface, puis s'y décomposeraient.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) A. WEHRER, X. DUVAL et P. WEHRER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 229.
(2) P. WEHRER et X. DUVAL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 432; R. SAUVAGEOT, X. DUVAL et P. WEHRER, *Ibid.*, 270, série C, 1970, p. 1448.
(3) X. DUVAL, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.
(4) M. KORNMANN, *Thèse*, 1970, Nancy; M. KORNMANN, B. WEBER et A. CASSUTO, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2039.

Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S.,
route de Vandœuvre,
54600 *Villers-Nancy.*

CATALYSE. — *Désorption thermique rapide de l'oxygène des oxydes de métaux de transition pulvérulents.* Note (*) de MM. **Bret Halpern** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre de thermodésorption présente, pour tous les oxydes des métaux de la quatrième période de titane à zinc, un petit nombre de pics (1 à 3) bien résolus. On peut rattacher à chacun de ces pics une énergie d'activation de désorption caractérisant l'espèce sorbée; le nombre de ces espèces est donc limité sur chaque oxyde.

La désorption thermique rapide (« flash desorption ») est réalisée dans une cellule de verre reliée à un spectromètre de masse à temps de vol « Bendix », une jauge à ionisation « Bayard-Alpert », un système de vide et une ligne de purification de l'oxygène. La cellule contient l'échantillon d'oxyde métallique et le système de chauffage rapide par radiation. L'échantillon est un cylindre de poudre (1×5 mm) légèrement frittée et entourant un thermocouple « Chromel-Alumel » de 1/10 de millimètre de diamètre placé dans son axe, dont la soudure se trouve au centre de symétrie. Ce cylindre est obtenu en chauffant vers 500°C, sous vide, la poudre d'oxyde initialement retenue autour du couple par un tube de quartz très mince. Le retrait est suffisant pour permettre d'enlever ce tube après frittage. On assure ainsi un bon contact thermique avec le thermocouple, et minimise les gradients thermiques en augmentant la conductivité du solide, sans abaisser notablement son aire spécifique.

On a utilisé deux types de sources radiantes. Le premier est basé sur le principe du conduit à lumière : une baguette de « Pyrex » de 1 cm de diamètre et 5-7 cm de longueur est soudée en son milieu à la paroi de la cellule (*fig.* 1). Les sections extrêmes sont bien planes; l'une se trouve à quelques millimètres de l'échantillon d'oxyde, suspendu dans la cellule par les fils d'arrivée du thermocouple; l'autre est à une distance réglable d'une lampe de projection à vapeur d'iode, de 600 W. L'énergie radiante suit la baguette et tombe sur l'échantillon; un miroir en feuille d'or, approximativement parabolique, placé derrière, assure une meilleure uniformité de chauffe. On peut atteindre 900 K en moins de 20 s.

Le deuxième type de source est constitué par un ruban de platine entourant l'échantillon d'oxyde sans le toucher; la radiation du ruban porté à l'incandescence par effet Joule permet d'atteindre 1 300 K. L'oxygène éventuellement désorbé du platine n'affecte pas le spectre de thermodésorption, car il est peu abondant et part avant que l'échantillon d'oxyde soit chaud.

Le traitement préliminaire comporte un dégazage rapide de l'oxyde sous vide poussé à 500-700°C jusqu'à décomposition complète. Les principales impuretés détectées au spectromètre de masse sont H_2O, CO_2 et probablement NO (masse 30) provenant de résidus de nitrate. On peut estimer que sous une pression de 1.10^{-6} Torr, et compte tenu de la grande surface interne de l'échantillon, la surface « propre » a une durée de vie supérieure à la durée d'un essai. L'échantillon est ensuite traité vers 500°C sous 20 Torr d'oxygène purifié, pendant un temps de quelques secondes à quelques minutes. Le gaz O_2, qui contient initialement moins de 20.10^{-6} d'impuretés, est renfermé dans un ballon de 1 l soudé à un tube latéral rempli de tamis moléculaire 13 X. Il est condensé dans le tamis par un bain d'air liquide, ce qui réduit la pression résiduelle à moins de 1.10^{-3} Torr. Son introduction dans la cellule à travers une vanne et une série de pièges refroidis à l'air liquide et remplis

de poudre de quartz se fait en retirant le bain réfrigérant qui entoure le tamis 13 X. On refroidit l'échantillon jusqu'à la température ambiante, et recondense l'oxygène dans le tamis; la cellule est alors isolée et le vide rétabli : on peut commencer l'essai de thermodésorption. L'ensemble de ces opérations ne dure pas plus de quelques minutes.

On part en général de -50 à $-100°C$, et porte à la température finale choisie en 5 à 20 s. A titre d'exemple, on donne le spectre de thermodésorption de l'oxyde NiO (*fig.* 2) chauffé par le dispositif de la figure 1.

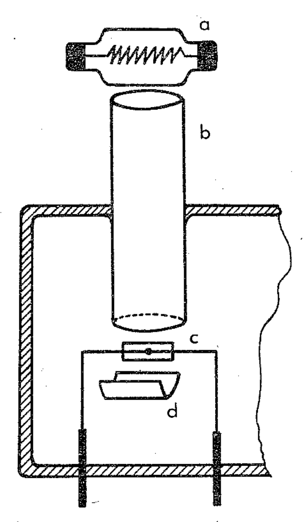


Fig. 1. — Cellule de désorption : (*a*) ampoule de 600 W; (*b*) baguette de « Pyrex » servant de conduit à lumière; (*c*) échantillon d'oxyde autour du thermocouple; (*d*) miroir en feuille d'or.

En principe, l'énergie d'activation E_d de désorption et le facteur de fréquence A de l'équation de vitesse :

$$-\frac{d\theta}{dt} = A\,\theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right),$$

(θ, recouvrement; n, « ordre » de réaction) sont calculables à partir du spectre (1). Dans les poudres à grande surface interne, des déviations dues à la diffusion et la réadsorption peuvent apparaître (2). De plus, une détermination précise de A exige une latitude dans la vitesse de chauffe inacessible dans notre montage (3) : nous postulons donc que A a la valeur classique $k\,T/h = 10^{13}\ s^{-1}$. Cette hypothèse restrictive (4) implique que l'espèce adsorbée et le complexe activé de désorption sont immobiles (5). L'énergie E_d est alors évaluée à partir de la température T_m et de la vitesse de montée $(dT/dt)_m$ au maximum du pic, pour $n = 1$:

$$\exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) = \frac{E_d}{ART_m^2}\left(\frac{dT}{dt}\right)_m.$$

Pour $n = 2$, les équations ne diffèrent que par un terme $2\,\theta_m$ qui est voisin de 1 si on part de la saturation; on peut le négliger sans erreur notable.

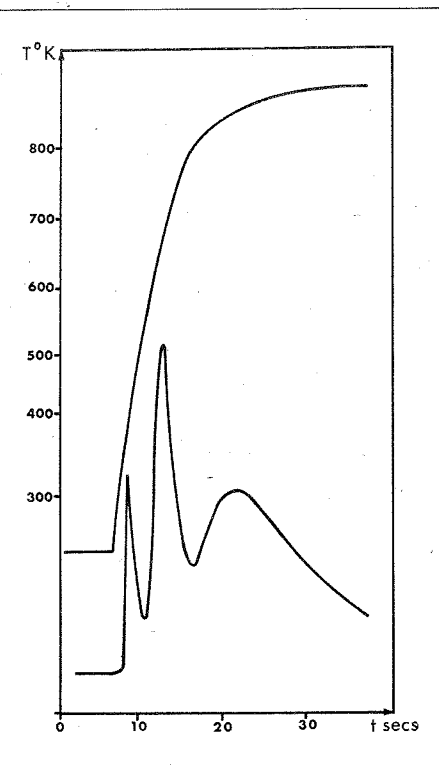


Fig. 2. — Signal oxygène du spectromètre de masse (proportionnel au flux de désorption) et température en fonction du temps, pour un échantillon d'oxyde de nickel.

On a ainsi trouvé pour les neuf oxydes des éléments de la quatrième période allant de titane à zinc les valeurs du tableau suivant :

TABLEAU

Énergies d'activation de désorption de l'oxygène (kcal.mole^{-1})

TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO	CuO	ZnO
76	57,5	37	16	18,5	20	25	21	16
90	–	47	30	39	37	44	48	38
–	–	–	–	60	51	62	–	–

La présence sur l'oxyde de plusieurs espèces d'oxygène doit avoir pour conséquence l'existence de paliers sur la courbe $E = f(\theta)$ reliant la chaleur d'adsorption au recouvrement, chaque palier doit correspondre à l'un des pics du spectre de thermodésorption et à une valeur de E_d égale ou supérieure à E. Cette prévision a été confirmée en comparant les présents résultats à ceux donnés par la technique de l'isochore utilisée par J. P. Joly dans notre laboratoire, pour les oxydes NiO, Fe_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3 et CuO.

En conclusion, le spectre de thermodésorption prouve que l'oxygène labile des oxydes de transition catalytiquement actifs dans l'oxydation est présent sur chaque oxyde sous un petit nombre d'états, et non pas sous forme d'une distribution continue comme l'avaient proposé Boreskov et coll. ([6]).

(*) Séance du 22 octobre 1973.

([1]) A. W. SMITH et S. ARANOFF, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 684.
([2]) R. J. CVETANOVIC et Y. AMENOMIYA, *Adv. in Catalysis*, 17, 1967, p. 103.
([3]) P. A. REDHEAD, *Vacuum*, 12, 1963, p. 203.
([4]) A. W. CZANDERNA, J. R. BIEGEN et W. KOLLEN, *J. of Colloid and Interface Science*, 34, 1970, p. 406.
([5]) K. J. LAIDLER, *in* P. H. EMMETT, *Catalysis*, Reinhold Ed., 1, 1954, p. 203.
([6]) V. A. SAZONOV, V. V. POPOVSKII et G. K. BORESKOV, *Kinetika i Kataliz*, 9, 1968, p. 307 et 312.

Laboratoire de Catalyse organique,
École Supérieure de Chimie industrielle de Lyon,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variations en fonction de la concentration en oxygène des paramètres cristallins de la solution solide interstitielle* Ti-O. Note (*) de MM. **Eduardo A. Garcia**, **Jacques Com-Nougué** [1], **Xavier Lucas**, **Gérard Béranger** [2] et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le titane α (h. c.) peut dissoudre une quantité importante d'oxygène qui, selon le diagramme d'état Ti-O, atteint au maximum 34 atomes % [3]. La teneur croissante d'oxygène en insertion dans les sites octaédriques entraîne une augmentation des paramètres *a* et *c* du réseau, comme l'ont montré Anderson et coll. [4]. Ces auteurs ont étudié des alliages synthétiques Ti-O préparés à partir de mélanges Ti-TiO_2 dont la composition initiale

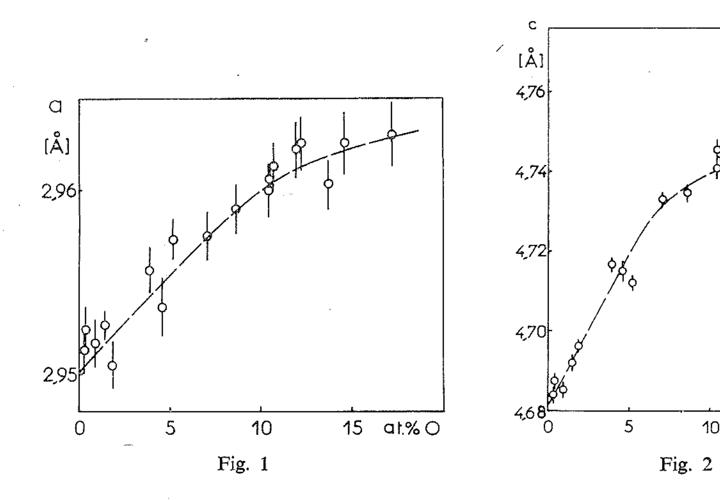


Fig. 1

Fig. 2

déterminait la teneur nominale de chaque alliage, teneur qui était ensuite mesurée par une méthode gravimétrique. Anderson et coll. ne purent cependant que déterminer un faible nombre de points expérimentaux, notamment aux faibles concentrations, en raison des difficultés d'élaboration.

Nous avons donc préféré déterminer les variations des paramètres cristallins de la solution solide Ti-O sous-jacente au film d'oxyde obtenu par oxydation du titane à chaud et nous avons appliqué la méthode utilisée antérieurement pour le système Zr-O [5]. Des plaquettes de titane sont oxydées à 750 et 850°C durant 72 et 160 h dans l'oxygène pur et sec sous pression normale. Sur chaque échantillon, après abrasion à différentes profondeurs, sont déterminés à la fois les paramètres *a* et *c* par diffractométrie X et la teneur en oxygène à l'aide de la réaction nucléaire O^{16} (d, p) O^{17*}. Les résultats relatifs à la diffusion de l'oxygène dans le titane sont rapportés par ailleurs [6].

Il est important de noter que nous n'avons pas pu explorer tout le domaine de solubilité de l'oxygène, car la teneur maximale observée à l'interface métal-oxyde, du moins dans nos conditions d'oxydation, ne dépassait pas 20 at. % [6], valeur bien inférieure à celle de 34 at. % du diagramme d'équilibre.

Les mesures aux rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre à compteur avec la raie K_{α_1} du cobalt ($\lambda = 1{,}78892$ Å). L'erreur sur les angles θ de diffraction est calculée à partir d'une statistique concernant les différentes valeurs trouvées pour chaque raie de l'étalon de silicium pur. L'ensemble des raies est traité selon la méthode d'extrapolation analytique de Cohen [7], adaptée au système hexagonal pour calculer les valeurs de *a* et *c*.

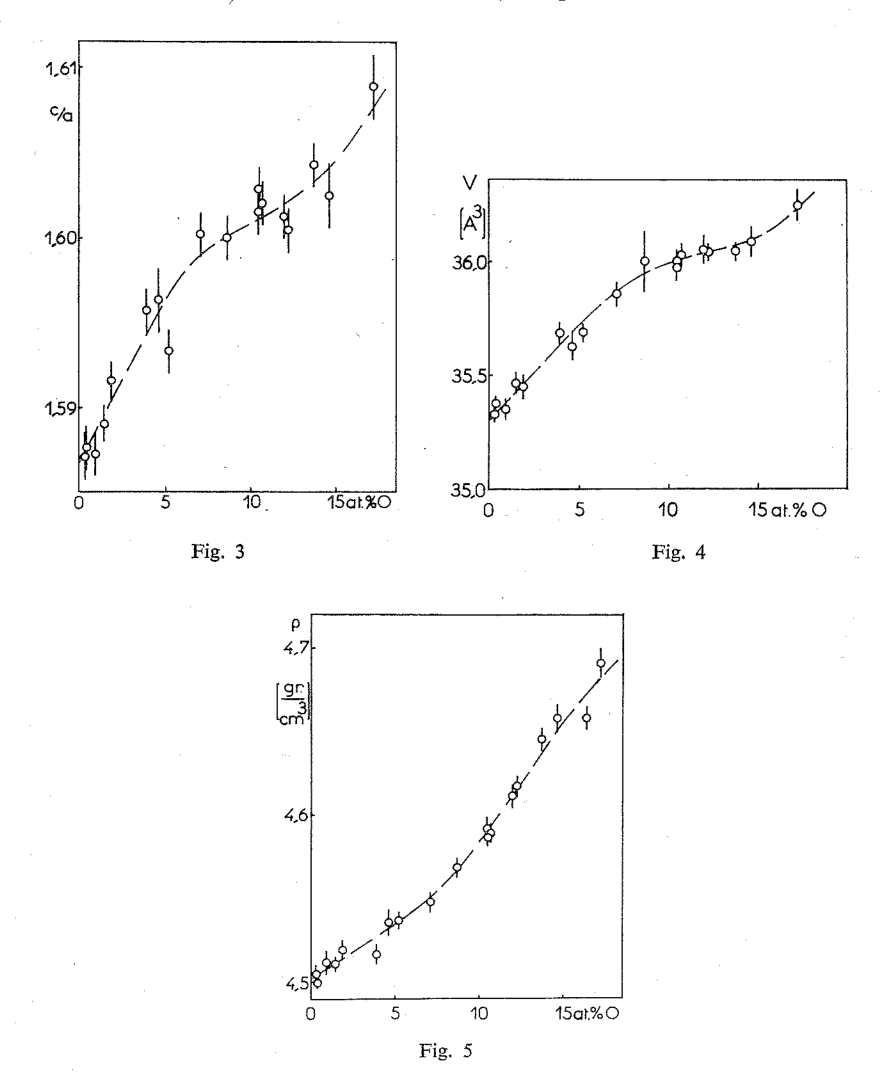


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Les figures 1 et 2 montrent que les paramètres *a* et *c* augmentent de façon continue avec la teneur en oxygène. Les paramètres du titane pur, déterminés par extrapolation à la teneur nulle en oxygène, sont comparés dans le tableau aux valeurs obtenues par d'autres auteurs. L'ensemble des résultats est relativement cohérent dans la mesure où ces paramètres peuvent dépendre également de la teneur en d'autres impuretés interstitielles, les nuances de titane utilisées différant suivant les auteurs.

TABLEAU

Auteurs	a (Å)	c (Å)	c/a	Réf.
Mc Quillan	2,950	4,683	1,587	(8)
Anderson et coll	2,951	4,680	1,585	(4)
Bumps et coll	2,944	4,678	1,588	(9)
Présente étude	2,950	4,681	1,587	–

Le rapport *c/a* (*fig.* 3), le volume de la maille V (*fig.* 4) et la densité ρ (*fig.* 5) augmentent avec la teneur en oxygène. Les variations de *a*, *c* et *c/a* sont, à la précision des mesures, sensiblement linéaires en fonction de la teneur en atomes d'oxygène jusqu'à 8 at. %. On constate en outre que *c* croît plus rapidement que *a*, d'où une augmentation de *c/a*. Ceci différencie nettement le système Ti-O de Zr-O pour lequel ce rapport reste constant jusqu'à 10 at. % environ ([5]). En effet, il a été montré que dans le cas du zirconium, la distorsion due à l'insertion d'un atome d'oxygène possède une symétrie sphérique ([10]) : la déformation est sensiblement isotrope. Par contre, pour le titane, la distorsion ne possède pas une telle symétrie sphérique ([11]) car la déformation du réseau due à l'insertion octaédrique de l'oxygène est plus forte parallèlement à l'axe *c*. Cette différence de comportement a probablement son origine dans la différence de taille des atomes de titane et de zirconium, respectivement 1,47 à 1,60 Å comme rayon atomique. Ainsi, le site octaédrique est plus grand pour le zirconium que pour le titane. Comme le rapport *c/a* est nettement inférieur au rapport idéal 1,633, le trou octaédrique est mieux décrit pour le titane par un ellipsoïde dont l'axe le plus petit est parallèle à l'axe *c*. Ainsi, l'introduction d'un atome d'oxygène déforme davantage le site octaédrique de taille plus faible du titane. De plus, la déformation doit être plus forte selon l'axe le plus petit de l'ellipsoïde, à savoir l'axe *c*. La déformation élastique introduite par l'oxygène interstitiel dans le titane est toutefois relativement faible par rapport à celle observée pour les systèmes Fe-C et Ta-O ([12]).

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) Nouvelle adresse : Centre de Recherches, C. G. E., 91460 Marcoussis.

(2) Nouvelle adresse : Laboratoire des Matériaux, Département de Génie mécanique, Université de Technologie de Compiègne, B. P. n° 233, 60206 Compiègne.

(3) A. JOSTONS et P. MC DOUGALL, *The Science, Technology and Applications of Titanium*, Pergamon Press, 1970, p. 745.

(4) S. ANDERSON, B. COLLÉN, V. KUYLENSTIERNA et A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1641.

(5) P. BOISOT et G. BÉRANGER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 587.

(6) J. COM-NOUGUÉ, E. GARCIA, G. BÉRANGER, P. LACOMBE, D. DAVID et G. AMSEL, 5e *Congrès Européen de Corrosion*, Paris, 24-28 septembre 1973.

(7) M. U. COHEN, *Rev. Scient. Inst.*, 6, 1935, p. 68.

(8) A. D. MC QUILLAN et M. K. MC QUILLAN, *Titanium*, Londres, 1956, p. 248.

(9) E. S. BUMPS, H. D. KESSLER et M. HANSEN, *Trans. A. S. M.*, 44, 1952, p. 518.

(10) E. DE PAULA E SILVA, J. COM-NOUGUÉ, G. BÉRANGER et P. LACOMBE, *Scripta Met.*, 5, 1971, p. 795.

(11) E. DE PAULA E SILVA, E. GARCIA, G. BÉRANGER et P. LACOMBE, 3e *Journées du Titane et de ses alliages*, Nantes, 17 et 18 mai 1973.

(12) E. DE PAULA E SILVA, *Thèse*, Orsay, n° 172, 1972.

Laboratoire de Métallurgie-Physique,
Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 177,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91405 *Orsay.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Corrosion sous tension des alliages de haute pureté du système* Fe-Cr-Ni. Note (*) de MM. **Jean-Marie Gras**, **Manuel Da Cunha Belo** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'intérêt industriel qui s'attache à l'heure actuelle aux aciers ferritiques et austéno-ferritiques a motivé un certain nombre de recherches sur la corrosion sous tension de ce type d'alliages. L'une des premières observations dans ce domaine a été la mise en évidence de l'extrême sensibilité à la corrosion sous tension en milieu chlorure de magnésium

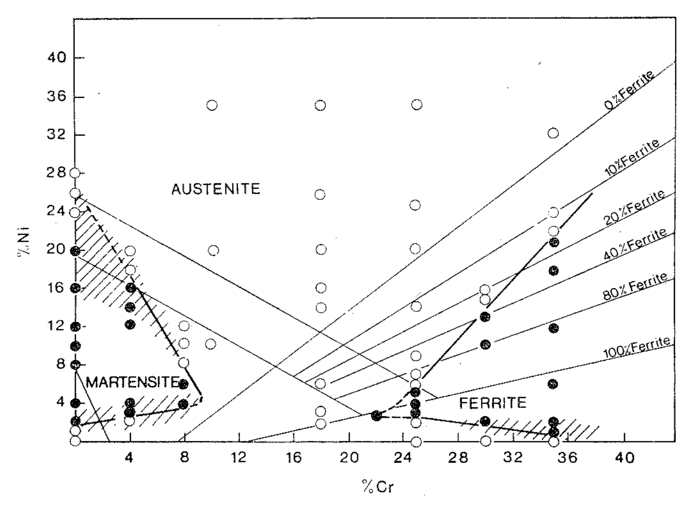


Fig. 1. — Influence de la composition chimique (et de la structure) des aciers inoxydables de haute pureté sur leur comportement à la corrosion sous tension dans le $MgCl_2$ à 135°C. Les ronds noirs figurent les aciers sensibles et les ronds blancs les alliages qui résistent à ce phénomène. Les zones hachurées indiquent une sensibilité à la corrosion intergranulaire. Essais sur plaquettes en flexion.

des aciers ferritiques renfermant un peu de nickel (par exemple : 20 à 25 % Cr et 2 à 3 % Ni) ([1]).

Le rôle essentiel de la pureté sur la sensibilité à la corrosion sous tension des alliages de structure austénitique est maintenant bien établi ([2]), on peut se demander s'il en est de même pour les aciers ferritiques.

Dans le but de répondre à cette question de portée générale, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement, vis-à-vis de la corrosion fissurante dans le $MgCl_2$, des alliages de très haute pureté et de structures diverses. La pureté globale des alliages préparés dans un four à plasma est supérieure à 99,99 % ([2]). Les éprouvettes exposées au milieu corrosif sont, soit des plaquettes (40 × 10 × 0,5 mm) soumises à une flexion sous charge constante, soit des fils de 0,5 mm de diamètre soumis à une contrainte de traction, également sous

charge constante, au sein de solutions bouillantes de chlorure de magnésium. Le traitement thermique préalable des éprouvettes comporte un recuit sous vide à température élevée, suivi d'un refroidissement rapide également sous vide.

Les résultats globaux de l'étude systématique de l'influence de la composition chimique (Fe, Cr, Ni) sur la résistance des alliages à la corrosion sous tension sont indiqués à l'aide d'un diagramme de Schäffler (*fig.* 1). La sensibilité ou l'insensibilité à la corrosion sous tension a été révélée ici par des tests de flexion. Ces résultats permettent de tirer les conclusions générales suivantes :

— D'une part, l'immunité totale des structures austénitiques de haute pureté se trouve confirmée dans ces nouvelles conditions opératoires.

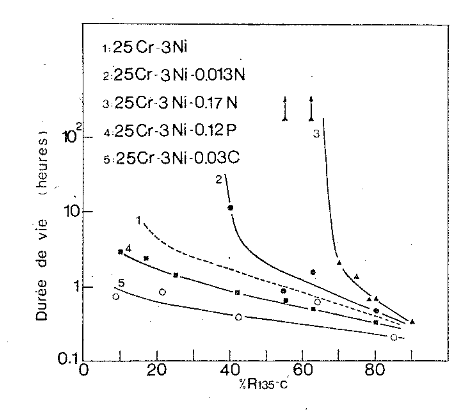


Fig. 2. — Influence d'additions non métalliques et du niveau de contrainte sur la durée de vie de fils d'aciers ferritiques soumis à une traction dans $MgCl_2$ à 135°C. (L'alliage 3 renferme une faible proportion d'austénite.)

— D'autre part, il apparaît pour les alliages de haute pureté, deux domaines de sensibilité à la corrosion transgranulaire sous tension :

a. le premier est relatif à certaines structures martensitiques à faible teneur en chrome (Cr < 10 %). Les durées de vie y sont de l'ordre de quelques dizaines d'heures;

b. le second domaine, plus important, concerne certaines structures ferritiques et austéno-ferritiques où la durée de vie des éprouvettes dépasse rarement 1 h.

Enfin, aux limites des domaines de sensibilité à la corrosion transgranulaire sous tension interviennent d'autres phénomènes de corrosion, notamment une attaque intergranulaire dans les zones hachurées du diagramme. Ainsi, la corrosion intergranulaire apparaît souvent comme une transition entre la corrosion transgranulaire et l'insensibilité.

Dans le cas plus particulier des aciers à 25 % Cr et 3 % Ni, nous avons examiné l'action spécifique de certaines additions d'éléments sur la sensibilité de ces alliages à la corrosion fissurante. Le diagramme de la figure 2 indique les résultats relatifs aux additions de métalloïdes. Les durées de vie y sont exprimées en fonction de la contrainte appliquée rapportée à la valeur de la charge de rupture à la température d'essai, soit 135°C. Ce document permet de constater le rôle favorable de l'azote sur la résistance à la corrosion sous tension : une concentration de 130.10^{-6} d'azote inhibe la fissuration jusqu'à des contraintes de l'ordre de 35 % de la charge de rupture et une concentration de $1\,700.10^{-6}$ élève la

contrainte de non rupture jusqu'à environ 65 % de la charge de rupture. Par contre, le phosphore et plus encore le carbone diminuent la durée de vie quelle que soit la valeur de la contrainte appliquée.

L'addition de molybdène aux alliages de structure ferritique est légèrement favorable (*fig.* 3). Dans les structures mixtes austéno-ferritiques, le molybdène s'avère être une addition défavorable comme le montre la courbe 2 du diagramme de la figure 3. Cette observation nous semble en accord avec nos résultats antérieurs qui indiquaient que l'addition de molybdèhe suffisait à sensibiliser des austénites 18-14 de haute pureté à la corrosion fissurante sous tension [(2), (3)].

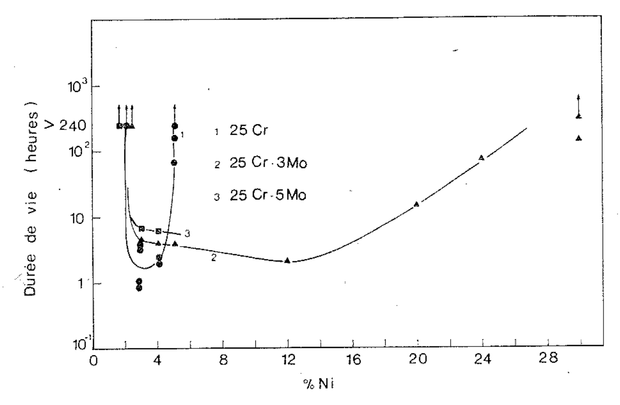


Fig. 3. — Influence de la teneur en molybdène et en nickel sur la résistance à la corrosion sous tension d'alliages à 25 % de chrome. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour l'établissement de la figure 1.

On connaît le rôle extrêmement néfaste du platine sur la résistance à la corrosion sous tension des aciers austénitiques [(2), (4)]; c'est pourquoi nous avons envisagé cette addition dans le cas des aciers ferritiques : nos résultats montrent qu'il s'agit, de loin, de l'addition la plus efficace vis-à-vis de la résistance à la fissuration.

En conclusion, cette étude de la corrosion sous tension des alliages très purs montre en particulier que, dans le cas des aciers ferritiques contenant du nickel, la corrosion transgranulaire sous tension apparaît comme une propriété propre au système Fe-Cr-Ni puisqu'elle se développe même dans les alliages les plus purs.

Il est intéressant de constater que les additions ou impuretés susceptibles de sensibiliser des austénites de haute pureté sont précisément celles qui, assez souvent, exercent un rôle favorable sur la résistance à la corrosion sous tension des aciers ferritiques : c'est le cas notamment du platine, du molybdène, de l'azote.

L'interprétation du comportement des aciers de structure mixte austéno-ferritique, si elle doit considérer le rapport volumique ainsi que le comportement à la déformation des phases en présence (5), doit également tenir compte des données ci-dessus. Ainsi, dans un acier austéno-ferritique de très haute pureté, c'est-à-dire exempt des impuretés sensibilisant l'austénite, seule la ferrite constitue la phase sensible à la corrosion sous tension. Dans le cas de l'addition à ces aciers austéno-ferritiques de haute pureté d'un élément sensibilisant l'austénite, le molybdène par exemple, la situation pourra s'inverser

du fait du rôle défavorable de cet élément sur l'austénite et favorable sur la ferrite. Cette observation nous paraît importante dans la mesure où les aciers austéno-ferritiques industriels contiennent toujours du molybdène.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) A. P. Bond et H. J. Dundas, *Corrosion* (N. A. C. E.), 24, 1968, p. 344.
(2) M. da Cunha Belo et J. Montuelle, *Corrosion* (France), 20, 1972, p. 105.
(3) D. Colin, M. da Cunha Belo et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 477.
(4) D. Van Rooyen, *First International Congress on Metallic Corrosion*, p. 309, publié par Butterworths, 1962.
(5) S. Shimodaira, M. Takano, Y. Takizawa et H. Kamide, *International Conference Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, juin 1973, Unieux-Firminy (France).

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude des coefficients de diffusion mutuelle dans la solution solide* α (FeSn) *du système binaire fer-étain.* Note (*) de MM. **Daniel Tréhcux** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. André Guinier.

Dans le cadre d'une étude générale sur le système binaire fer-étain par la méthode des couples de diffusion [(1), (2), (3)], nous avons étudié dans une Note précédente, pour mieux connaître les mécanismes intervenant lors de l'interaction liquide-solide, l'hétérodiffusion de l'étain dans le fer α par la méthode de Gruzin (4). Nous présentons ici nos résultats relatifs à la diffusion mutuelle dans la solution solide α (FeSn) obtenue sur des couples de diffusion à partir de fer à 10.10^{-6} de carbone et d'étain de pureté 99,999.

1. Détermination des coefficients de diffusion dans la solution solide α (FeSn) par la méthode de Hall (5). — Rappelons que cette méthode permet de déterminer les coefficients de diffusion mutuelle pour les faibles concentrations de l'un des éléments en présence. Ces coefficients peuvent s'écrire :

$$\tilde{D} = D_{0\%}(1-A),$$

où $D_{0\%}$ est le coefficient de diffusion pour une concentration nulle et A un terme correctif dépendant de la concentration et de la position de l'interface de Matano. Dans notre cas, A n'est jamais négligeable devant l'unité même pour des concentrations faibles (ainsi à 727°C, $D_{0\%} = 1,5.10^{-13}$ cm²/s et $\tilde{D}_{1\%} = 1,47.10^{-12}$ cm²/s), ce qui est en accord avec les résultats de Badia (6).

Dans la représentation d'Arrhénius (*fig.*), on note un très bon alignement des points expérimentaux. Ces derniers ne semblent pas influencés par le point de Curie, contrairement à ceux obtenus pour l'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain (^{113}Sn) dans le fer α (4). Pour une concentration de 1 % en poids d'étain, le coefficient de diffusion mutuelle s'écrit :

$$\tilde{D}_{1\%} = 1,29.10^{-6} \exp \frac{-82\,500}{RT} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

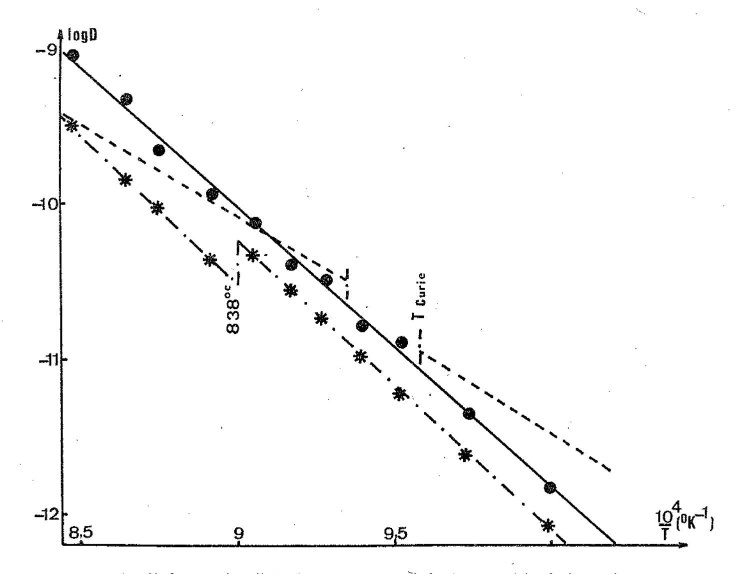
Sa variation est faible en fonction de la concentration, dans le domaine d'application de la méthode de Hall (0,1 % à 6 % pds Sn), c'est-à-dire dans le domaine de sensibilité de la microanalyse X.

2. Détermination des coefficients de diffusion dans la solution solide α (FeSn) par la méthode Boisot, Beranger, Lacombe. — Les courbes concentration-pénétration obtenues sur les couples de diffusion fer-étain présentent une inflexion au niveau de la solution solide α (FeSn), ce qui rend impossible l'assimilation à une fonction erreur. Cette anomalie semble liée, comme Boisot et coll. (7) l'ont noté sur le système zirconium-oxygène, à une variation du paramètre cristallin de la solution solide, en fonction de la concentration, ce qui est effectivement le cas dans le système fer-étain (8).

La longueur du saut élémentaire d'un atome variant alors avec la concentration, le repère habituel utilisant les concentrations exprimées en atomes par centimètres

cubes et les distances en centimètres, n'est plus représentatif du phénomène physique. Boisot et coll. (7) utilisent donc deux nouvelles variables en remplaçant la distance x par le nombre de longueurs de sauts élémentaires N (correspondant à la distance x) et les concentrations (exprimées en atomes par centimètres cubes) par des concentrations exprimées en nombre d'atomes étrangers par atome de solvant. Le profil de diffusion dans une phase initialement homogène (c = Cte), accompagnée de la formation d'une seconde phase en surface, est alors assimilable à une fonction erf (9).

Pour la solution solide α (FeSn), on obtient ainsi un coefficient de diffusion mutuelle moyen applicable de 3 % pds Sn à la limite de solubilité de l'étain dans le fer (17 % par



Coefficients de diffusion dans la solution solide α (FeSn).

— — — Coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie (mesuré par traceurs);

●——— Coefficient de diffusion mutuelle pour une solution solide α (FeSn) à 1 % pds Sn (méthode de Hall);

* — · — Coefficient de diffusion mutuelle moyen dans la solution solide α (FeSn) entre 3 % pds Sn et la limite de solubilité (méthode de Boisot).

exemple à θ = 850°C). On remarque sur la figure que la représentation d'Arrhénius conduit ici à deux demi-droites séparées par une discontinuité vers 840°C. Nous avons obtenu :

$$\tilde{D}_1 = 3{,}16.10^6 \exp \frac{-85\,000}{RT} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\tilde{D}_2 = 1{,}59.10^6 \exp \frac{-85\,000}{RT} \text{ cm}/^2\text{s}.$$

Nous pensons que la discontinuité observée est à rapprocher de la présence à 838°C du palier de réaction isotherme :

$$Fe_3Sn \rightleftarrows \alpha Fe + Fe_5Sn_3 \quad (^{10}).$$

En effet, les profils de diffusion sont modifiés de part et d'autre d'un tel palier ([3]), en particulier les aires et les pentes. Le coefficient de diffusion défini par

$$\tilde{D} = \frac{-1}{2t} \frac{\int_0^c x \, dc}{dc/dx}$$

peut donc *a priori* varier brutalement au passage d'un palier de réaction isotherme. Or, le coefficient mutuel s'exprime en fonction des coefficients intrinsèques D_A et D_B ($\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A$) : ces derniers, tels qu'ils sont définis physiquement, ne dépendent pas en toute rigueur de la façon dont a été formé le couple (par exemple entre les métaux purs A et B ou entre deux alliages A-B de concentration différente), donc de l'allure de la courbe concentration-pénétration. Cette propriété a été vérifiée par Badia ([6]). En outre, les coefficients intrinsèques peuvent être accessibles par les coefficients d'autodiffusion D_A^{AB} et D_B^{BA} sur des alliages AB, ce qui implique leur indépendance du gradient de concentration.

Dans nos essais, il semble au contraire qu'il n'en soit pas toujours ainsi, d'où une influence sur la présence de discontinuités dans les droites d'Arrhénius. Toutefois, ce phénomène n'est pas général, car, dans le domaine de température étudié, d'autres paliers de réaction isotherme ne semblent avoir aucun effet sur le coefficient de diffusion mutuelle. Dans certain cas, des déséquilibres locaux peuvent perturber le réarrangement des courbes concentration-pénétration, ce qui revient à dire que le rapport $\int_0^c x \, dc/(dc/dx)$ n'est plus constant pour une concentration donnée au passage d'un palier de réaction isotherme.

A cet égard, l'absence de discontinuité dans la méthode de Hall (applicable de 0,1 à 6 % pds Sn) indique que la perturbation des concentrations, et donc des écarts à l'équilibre, intéresse les zones proches de l'interface α FeSn/composé défini. C'est dans ces régions que la méthode de Boisot est intéressante à appliquer (C > 3 % pds Sn).

3. Discussion et comparaison des différentes méthodes de calcul. — La figure où sont rassemblés tous les résultats montre qu'il existe des différences importantes entre les méthodes par couples de diffusion et la méthode par traceurs : les énergies d'activation sont plus faibles et l'influence du point de Curie n'est sensible que par cette dernière méthode :

$$Q_{\text{traceurs}} = 53 \text{ et } 55{,}5 \text{ kcal/mole}, \qquad Q_{\text{couples}} = 84 \text{ kcal/mole}.$$

Nous pensons que ceci s'explique par le fait que les méthodes expérimentales utilisées déterminent trois grandeurs différentes : en effet, la méthode de Gruzin rend compte de la diffusion d'une impureté dans la matrice (concentration de l'ordre du p. p. m.) alors que les mesures par couples portent sur des concentrations supérieures à 0,1 % pds; or il est certain que la loi mathématique définissant le profil de diffusion pour de telles concentrations n'est pas obligatoirement extropolable vers zéro, en particulier si les éléments en présence sont très éloignés du point de vue électronique et stérique, ce qui est le cas du système fer-étain. Une autre preuve des perturbations importantes des énergies d'activation de diffusion par de très faibles quantités d'étain est d'ailleurs donnée par Amonenko et coll. ([12]) : l'énergie d'autodiffusion du fer dans des alliages fer-étain passe de 69 kcal/mole pour 0,001 % et d'étain à 61 kcal/mole pour 0,032 % at.

Pour l'anomalie observée au point de Curie, liée à la migration et à la formation des lacunes, il est normal qu'elle disparaisse dans un couple de diffusion où le mouvement et la création des lacunes sont très perturbés par l'effet Kirkendall.

En conclusion, nous pensons avoir montré que les valeurs des coefficients de diffusion mutuelle (dépendant de la concentration) sont difficilement extrapolables aux domaines des dilutions infinies, la méthode des radiotraceurs restant dans ce cas indispensable surtout lorsque les deux éléments sont éloignés du point de vue électronique et stérique.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) D. Treheux, P. Guiraldenq et P. Poyet, *Met. Corr. Ind.*, n° 559, mars 1972, p. 102.

(2) D. Treheux, D. Duc, P. Poyet et P. Guiraldenq, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 10, 1972, p. 707-716.

(3) D. Treheux et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 105.

(4) D. Treheux, D. Marchive, J. Delagrange et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1260.

(5) L. Hall, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 87.

(6) M. Badia, *Thèse*, Nancy, 1969.

(7) P. Boisot, G. Beranger et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 91.

(8) E. A. Speight, *Met. Sc. J.*, 6, 1972, p. 57.

(9) G. Amsel, G. Beranger, B. de Gelas et P. Lacombe, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 2246.

(10) D. Treheux, *Thèse*, Paris-Sud, Centre Orsay, 1973.

(11) V. Amonenko, A. M. Blimkin et I. G. Ivantsov, *Fiz. Metal. Metalloved*, 17 (I), 1964, p. 56.

École Centrale de Lyon,
Laboratoire de Métallurgie physique,
B. P. n° 17,
69130 *Écully.*

MÉTALLURGIE. — *Déformation à haute température des gaines d'éléments combustibles rapides*. Note (*) de M. **Jean-Michel Dupouy**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a observé et étudié un phénomène de déformation des gaines d'éléments combustibles de réacteurs rapides en acier 316 hypertrempé. Celui-ci se manifeste à haute température et croît rapidement avec la dose et la température. La formation de grosses cavités, préférentiellement sur des carbures ou des phases intermétalliques, est responsable d'une partie importante de cette déformation.

Lorsque la température de fibre moyenne des gaines d'éléments combustibles rapides en acier 316 (17 %, Cr, 13 % Ni, 2 % Mo) hypertrempé dépasse nettement 600°C, le profil de déformation présente deux maximums : le premier, situé au voisinage du maximum de flux, vers 500°C, correspond au gonflement classique, le deuxième se situe à une température plus élevée, croît rapidement avec la dose et est dû en partie à une croissance accélérée de certaines cavités.

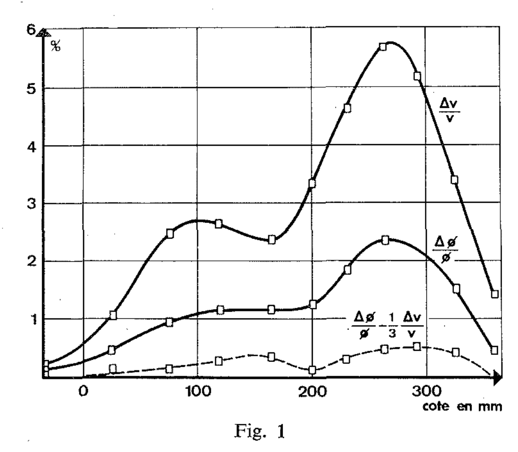


Fig. 1

Les faits expérimentaux. — Ce comportement a été observé de manière plus ou moins nette sur de nombreuses gaines des assemblages combustibles de *Rapsodie* ([1]) et plus clairement sur des assemblages expérimentaux irradiés dans *Rapsodie* appelés *Aurore* ([2]) ainsi que sur deux aiguilles irradiées dans DFR pour le compte du C. E. A. : SO 50 et SO 51.

Les conditions d'irradiation de ces aiguilles ainsi que les valeurs des déformations et du gonflement observées sont données dans le tableau. La figure 1 montre la variation du diamètre et du gonflement pour une aiguille *Aurore*. On observe un écart entre la déformation totale et celle que l'on peut attribuer au gonflement. Sur la figure 2 on a représenté la variation du diamètre en fonction de la dose pour l'aiguille SO 50 (mesures faites après chaque cycle d'irradiation). La déformation correspondant au deuxième maximum évolue nettement plus vite que celle du premier.

Les examens au microscope électronique ont montré la présence de cavités de très grande taille (diamètre moyen atteignant 1 800 Å) et une augmentation très rapide du gonflement avec la température. On voit également que les cavités les plus grosses se situent préféren-

tiellement sur des particules de seconde phase. La figure 4 montre la variation du gonflement, du volume moyen des cavités et du nombre de cavités en fonction de la cote (aiguille *Aurore* de la figure 1). Ces valeurs correspondent à des prélèvements de lames minces proches de la face interne de la gaine, donc plus chauds que la fibre moyenne,

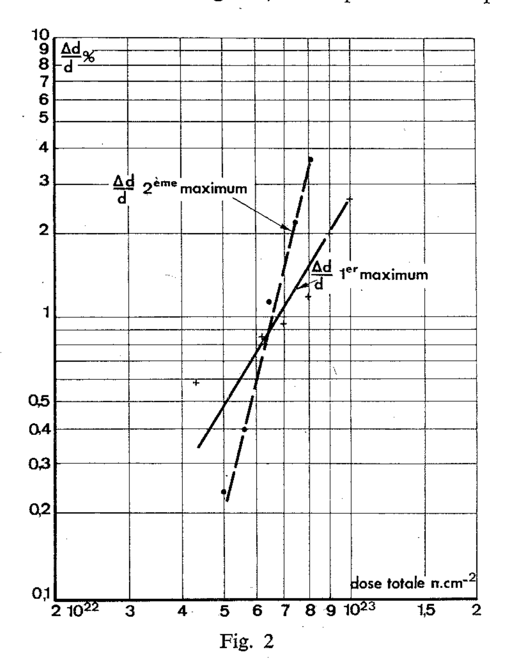


Fig. 2

d'où l'écart avec les valeurs de gonflement mesurées par densité qui sont représentées sur la figure 1. Pour cette aiguille, le gonflement peut s'écrire sous la forme

$$k(\Phi t)^{4,75} \exp\left(-\frac{31400}{\mathrm{T}}\right),$$

où $\Phi\, t$ représente la fluence. Ceci signifie qu'il existe un fort gradient de gonflement dans l'épaisseur de la gaine.

Discussion. — Ce type de déformation a été apparemment déjà observé sur des gaines en acier 316 L hypertrempé [*fig.* 1, ([3])] mais n'a suscité aucun commentaire de la part des auteurs. Il a été observé également sur des gaines en acier 316 écroui et a été associé à « des modifications dans la microstructure pendant l'irradiation, par exemple une élimination partielle de l'écrouissage ou un changement dans la distribution des carbures » [([4]), ([5])].

Il est caractéristique des gaines; en effet, des échantillons irradiés dans cette gamme de températures ont un gonflement faible ([6]). Il faut expliquer :

— l'origine de ce gonflement qui se produit par une croissance accélérée de cavités (ou bulles);

— l'existence d'une déformation plastique additionnelle (qui existe en fait tout le long de l'aiguille et pas seulement au niveau du deuxième maximum);

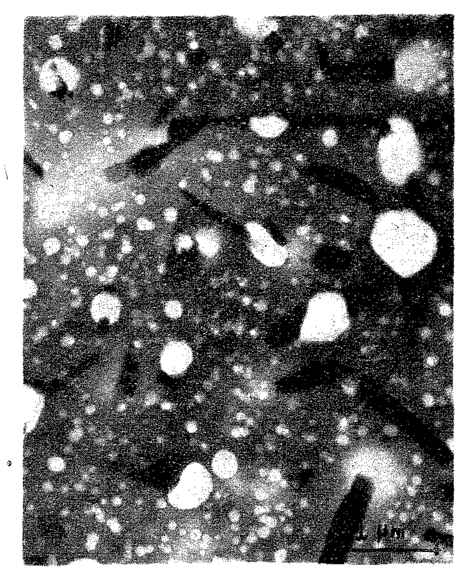


Fig. 3

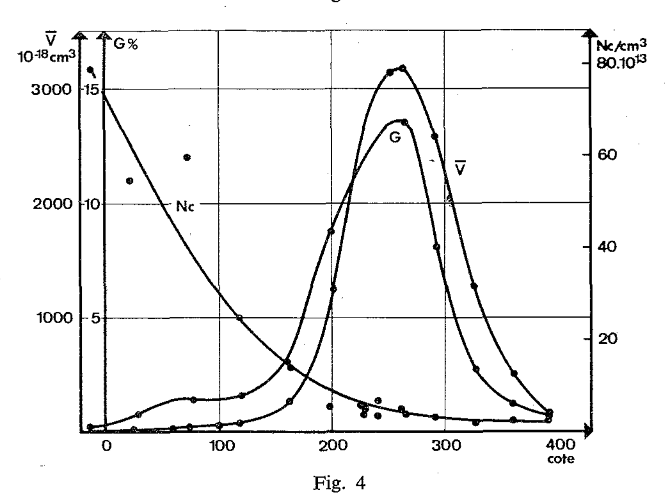


Fig. 4

– la forte dépendance de la fluence et de la température;

– l'existence d'un seuil de fluence situé vers 3 ou 4.10^{22} n/cm^2.

Le ou les mécanismes qui contrôlent ce phénomène ne sont pas clairs; on peut avancer un certain nombre d'hypothèses entre lesquelles les faits expérimentaux actuellement connus ne permettent pas de trancher, on énumérera les plus évidents :

– La gaine est sous contrainte et les divers mécanismes envisagés [(7), (8), (9)] sont efficaces seulement à haute température où la sursaturation en lacunes est relativement faible.

– Poussée de l'oxyde; un certain nombre d'observations sur le combustible irradié indiquent que celle-ci doit être faible.

TABLEAU

		Aurore 1	Aurore 5	SO 50
Taux de combustion (Mwj/T)		62 000	83 000	111 000
Fluence (n/cm²)		$5,5.10^{22}$	$7,5.10^{22}$	$10,4.10^{22}$
T (°C)		420-635	420-635	270-650 (début) 265-590 (fin de vie)
1er maximum	$\Delta d/d$ (%)	0,5	1,05	2,65
	1/3 $\Delta V/V$ (%)	0,27	0,67	2,0
	T (°C)	507	513	440
2e maximum	$\Delta d/d$ (%)	0,55	2,59	3,66
	1/3 $\Delta V/V$ (%)	0,24	1,84	2,17
	T (°C)	615	606	540

– Pression des gaz de fission : elle peut jouer un rôle mais la contrainte thermique et la contrainte due au gradient de gonflement mettent la face interne en compression, or c'est celle qui gonfle le plus. Il faudrait dont supposer, soit que les contraintes secondaires sont relaxées, soit que la tension diminue le gonflement et que la compression l'augmente, soit enfin que le signe de la contrainte ne joue pas de rôle.

Dans cet ordre d'idée, un facteur important peut intervenir, c'est la quantité de gaz présente dans les grosses cavités. Les réactions (n, p) et (n, α) ne produisent pas assez de gaz pour que ces grosses cavités soient des bulles à l'équilibre mais elles ont pu l'avoir été à un stade antérieur. De plus, certains produits de fission gazeux pourraient diffuser à travers la gaine au-dessus d'une certaine température. Le gradient de température dans l'épaisseur de la gaine peut causer une migration des cavités ou une diffusion de certains éléments. La migration des cavités peut provoquer une coalescence qui n'entraînera une augmentation de volume que si celles-ci contiennent du gaz. La diffusion en gradient de température peut causer des modifications de composition de l'acier si certains éléments peuvent quitter la gaine, le matériau aura alors une composition variable le long de l'aiguille.

Les modèles physiques existant actuellement ne permettent pas de rendre compte de ces phénomènes qui n'incitent pas à élever les températures de fonctionnement des réacteurs rapides et pourraient poser un problème aux forts taux de combustion. Cependant, les déformations observées, quoique parfois importantes, n'ont entraîné jusqu'à présent aucune rupture de gaines d'éléments combustibles rapides.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) J. L. Ratier, C. Mercier et F. Anselin, *Colloque AIEA/SM-173*, Bruxelles, 1973, comm. n° 9.
(2) Y. Carteret, M. Conte, M. Trotabas et B. Kryger, *Ibid.*, comm. n° 10.
(3) J. I. Bramman et E. W. Etherington, *Proceedings*, B. N. E. S., Reading, 1971, p. 27.
(4) K. Q. Bagley, E. Edmonds et H. J. Powell, *Colloque AIEA/SM-173*, Bruxelles, 1973, comm. n° 63.
(5) D. Mosedale, J. W. Barnaby, J. I. Bramman, D. I. Bell, D. R. Harris, *Ibid.*, comm. n° 55.
(6) H. R. Brager et J. L. Straalsund, *J. Nucl. Mat.*, 46, 1973, p. 134.
(7) F. A. Garner *et coll.*, *Proc. Int. Conf. on Radiation Induced Voids in Metals*, Albany, 1971, p. 841.
(8) J. L. Straalsund et G. L. Guthrie, *Nucl. Tech.*, 16, 1972, p. 36.
(9) W. G. Wolfer, J. P. Foster et F. A. Garner, *Nucl. Tech.*, 16, 1972, p. 55.

Département de Technologie,
S. R. M. A.,
C. E. N., Saclay,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

MÉTALLURGIE. — *Recherche d'une analogie entre les mouvements des sous-joints de polygonisation d'aluminium* (99,999 %) *dans les phénomènes d'électromigration et de fluage.* Note (*) de Mme **Élyane Berger**, MM. **Ahmed Niazi**, **Jean-Claude Pieri** et **Roger Jouty**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons recherché une analogie entre le phénomène d'électromigration de la sous-structure de polygonisation de l'aluminium et de la migration de la même sous-structure sous l'effet d'une contrainte mécanique, en fonction de la température, au moyen de la technique de Berg-Barrett.

Les sous-joints de polygonisation de l'aluminium subissent un phénomène de migration sous l'influence d'un champ électrique. Ce phénomène a été étudié précédemment (1) dans la gamme de température (194-494°C) au moyen de la technique de Berg-Barrett en pose fixe (2), en utilisant le rayonnement X produit par une anticathode de cuivre.

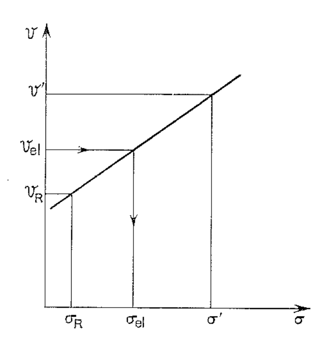


Fig. 1

Nous nous proposons dans cette étude de provoquer, par une contrainte de traction, le même mouvement de migration des sous-joints, à chaque température, que celui observé sur des échantillons de géométrie et de nature semblables à ceux étudiés dans les phénomènes d'électromigration en utilisant le même montage de base.

EXPÉRIENCES. — Les échantillons d'aluminium utilisés, en forme de rubans monocristallins, polis électrolytiquement, sont traversés par un courant alternatif qui élève leur température par effet Joule. Seule la famille des plans (111) a été utilisée pour la réflexion des rayons X. Parmi les sous-joints mis en évidence par cette méthode, ceux dont le comportement est étudié ici, sont du type quelconque et leurs caractéristiques moyennes ont été déterminées par microscopie électronique (3).

Le déplacement des sous-joints est produit par une contrainte de traction longitudinale provoquée par un poids de faible valeur agissant sur l'électrode mobile. Cette électrode est guidée par un ressort du même type que celui déjà utilisé dans les expériences d'électromigration pour maintenir l'échantillon en tension et remédier au flambage de ce dernier

lors de la montée en température. Ce ressort exerce une contrainte de même type et de même sens que celle appliquée, mais d'intensité beaucoup plus faible et dont la valeur peut être négligée jusqu'à 420°C. Au-delà de cette température, il faut en tenir compte et faire la correction nécessaire. Le déplacement des sous-joints est mesuré sensiblement en vraie grandeur, par deux poses successives sur la même plaque photographique,

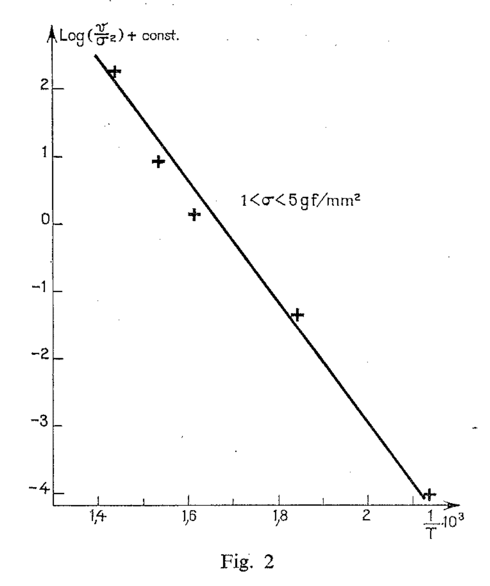


Fig. 2

séparées par un intervalle de temps de l'ordre de 72 h. Avant toute mesure, le courant alternatif de chauffage est maintenu dans l'échantillon environ 24 h pour limiter tous les phénomènes parasites transitoires.

Détermination de la contrainte équivalente. — Compte tenu des conditions de température et de contrainte imposées aux échantillons, le phénomène mis en jeu est un fluage du type décrit par Nabarro ([4]). On peut admettre que le déplacement des sous-joints est sensiblement proportionnel au temps pour une valeur fixée de la contrainte. Dans ces conditions, la contrainte de traction σ_{el} qui provoquerait la même vitesse de déplacement des sous-joints v_{el} à une température et à un champ électrique donnés, dans un phénomène d'électromigration pure, peut être évaluée de la façon suivante : si v_R est la vitesse des sous-joints sous l'effet de la contrainte σ_R exercée par le ressort seul et v' la vitesse sous l'effet de la contrainte appliquée et du ressort σ', il est possible par interpolation linéaire d'évaluer σ_{el} (*fig.* 1).

Résultats. — Les sous-joints dans les expériences de fluage ont un comportement très semblable à celui déjà observé dans les phénomènes d'électromigration : la sous-structure de polygonisation se déplace en bloc par rapport à l'extrémité de l'échantillon.

Le tracé de la courbe Log (v/σ^2) en fonction de $1/T$ (*fig.* 2) ayant une allure linéaire, il est possible de proposer pour le mouvement des sous-joints sous l'effet de la contrainte de traction σ, une loi de la forme

$$v = A\,\sigma^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

avec A constante dépendant des facteurs géométriques et des unités. L'énergie d'activation apparente Q que l'on peut ainsi attribuer au phénomène s'élève à

$$Q = 19,2 \text{ kcal/at-g}.$$

Cette valeur est très nettement supérieure à celle de l'énergie d'activation mesurée dans les expériences d'électromigration (Q = 4 kcal/at-g). En conséquence, il n'existe qu'une analogie apparente entre les deux phénomènes, les processus élémentaires de migration étant certainement de natures très différentes.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) J. C. Pieri, A. Niazi et R. Jouty, *J. Mat. Sc.*, 8, 1973, p. 1426.
(2) A. Le Lann, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 64, 1967, p. 477.
(3) E. Berger, J. Bagnol et J. C. Pieri, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 1045.
(4) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 312.

Laboratoire de Physique des Métaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE DES MÉTAUX. — *Du rôle de l'impureté carbone interstitiel sur l'interaction surface métallique-phase gazeuse (fer, chlorure de chrome, hydrogène), transport chimique à température constante.* Note (*) de MM. **Michel Papapietro** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide de la phase gazeuse (H_2), (HCl), ($CrCl_2$) il est possible, en opérant à température constante (950-1 050°C) d'apporter sur la surface d'un échantillon de fer des atomes de chrome. Suivant le degré de pureté du fer la réaction chimique de transport change de nature. Pour un échantillon décarburé, la réaction d'échange ($CrCl_2$) + ⟨ Fe ⟩ → ⟨ Cr ⟩ + ($FeCl_2$) décrit en première approximation les phénomènes observés ([3]). Si des traces de carbone (300.10^{-6}) se trouvent dans l'échantillon, la réaction de transport est alors principalement une réaction de réduction :

$$(CrCl_2) + (H_2) \rightarrow \langle Cr \rangle + 2\,(HCl).$$

Un film superficiel du carbure $(Cr_{0,9}Fe_{0,1})_{23}C_6$ est responsable de ce changement.

De nombreux auteurs [([1]), ([2])] se sont intéressés aux réactions chimiques de transport à température constante, les facteurs d'action sont alors les valeurs des énergies libres et les gradients de concentration. Dans une Note précédente ([3]) nous avons analysé le transport du chrome sur le fer par l'intermédiaire d'une phase halogénée hydrogénée à l'équilibre ($CrCl_2$, H_2, HCl), température 1 050°C. La réaction d'échange ($CrCl_2$)+⟨ Fe ⟩ → ⟨ Cr ⟩+($FeCl_2$) décrit les phénomènes observés. Pour un atome de chrome apporté sur la surface, il y a départ d'un atome de fer. Cette concordance fortuite résulte des valeurs des constantes d'équilibre des réactions H_2, HCl, Fe et H_2, HCl, Cr. Si l'échantillon de fer n'est plus du fer mais un acier au carbone, des couches de carbures mixtes se forment en surface ([4]). Dans ce travail nous étudions l'influence de traces de carbone interstitiel.

Les échantillons de fer Armco C 0,030 % (10 × 10 × 0,2 mm) sont disposés à l'intérieur d'une boîte cylindrique semi-étanche en fer (125 × 45 mm), ils sont entourés de chrome en grains et d'une petite quantité de chlorure de chrome $CrCl_3$ (0,100 g), l'atmosphère est de l'argon. A l'aide d'un dispositif élévateur la boîte ainsi préparée est placée rapidement dans un tube laboratoire en acier réfractaire, l'ensemble est sous hydrogène, la mise en température demande 45 mn. La phase gazeuse de transport résulte de la mise en équilibre

TABLEAU I

Température (°C)	Durée du traitement	Nature de l'échantillon	Chrome déposé (mg/cm^2)	(*)
800	3 h	Décarburé	0,77	1,30
950	3 h	Décarburé	3,37	1,26
		Non décarburé	4,55	10,00
	8 h 40 mn	Décarburé	6,50	1,23
		Non décarburé	8,55	5,45
1 050	3 h	Décarburé	9,55	1,26
		Non décarburé	11,30	4,20

(*) Atomes Cr déposés/Atomes Fe partis.

TABLEAU II

h k l	Résultats de Westgren d (Å)	I	Nos résultats d (Å)	I
3 1 1	3,21	tf	3,20	f
2 2 2	3,08	tf		
			3,02	tf
4 0 0	2,66	f	2,66	f
3 3 1	2,45	tf		
4 2 0	2,38	F	2,38	m
4 2 2	2,18	F	2,17	m
3 3 3 / 5 1 1	2,05	tF	2,04	tF
4 4 0	1,88	m	1,88	m
5 3 1	1,80	F	1,79	m
4 4 2 / 6 0 0	1,78	f	1,77	m
6 2 0	1,69	tf	1,68	tf
5 3 3	1,62	tf	1,62	f
6 2 2	1,61	f	1,60	f
5 5 1 / 7 1 1	1,49	tf		
6 4 0	1,48	tf		
5 5 3 / 7 3 1	1,34	tf		
8 0 0	1,333	f	1,329	m
7 3 3	1,303	tf		
6 4 4 / 8 2 0	1,293	m	1,2892	m
6 6 0 / 8 2 2	1,256	F	1,2532	F
5 5 5 / 7 5 1	1,231	F	1,2278	F
8 4 0	1,192	m	1,1890	m
7 5 3 / 9 1 1	1,170	m	1,1674	F
	$Cr_{23}C_6$; F m 3 m; $a = 10{,}638$ kX $= 10{,}659$ Å		$a = 10{,}637 \pm 0{,}003$ Å	

f : faible; m : moyenne; F : forte; t : très.

du chrome, du chlorure de chrome et de l'hydrogène. La durée du traitement est variable. En fin d'expérience le refroidissement sous hydrogène est obtenu par manœuvre en sens inverse du dispositif élévateur. Les échantillons de fer Armco sont pesés avant et après réaction, les quantités de chrome déposé sont mesurées après dissolution par analyse chimique. La nature des phases est déterminée par diffraction de rayons X, « Cristallobloc C. G. R. ». La surface est examinée sur une coupe métallographique avec un microscope « Reichert ».

RÉSULTATS. — 1. *Dépôt de chrome et départ de fer.* — Le tableau I résume les résultats.

Lorsque le fer Armco est décarburé, le rapport du nombre d'atomes de chrome déposés au nombre d'atomes de fer partis est voisin de 1. Ce rapport est de l'ordre de 5 à 10 lorsque le fer n'est pas décarburé. En présence de l'impureté carbone, la quantité de chrome déposé en fonction du temps est accrue. A une température donnée, par exemple 950°C, et pour un alliage fer-carbone donné, la quantité de chrome déposé est proportionnelle à la racine carrée du temps (le temps est égal à la durée du traitement diminuée de la durée de la mise en température).

2. *Aspect de la surface des échantillons.* — Lorsque le fer Armco a été préalablement décarburé, la surface possède un aspect brillant, en absence de décarburation l'aspect est gris mat.

3. *Observation métallographique.* — Les échantillons traités à 950°C pendant 8 h 40 mn ont été préparés pour l'observation métallographique. Préalablement recouverts d'un dépôt de nickel, ils sont observés après attaque au nital à 3 % et au réactif de Murakami (ferricyanure de potassium : 10 g; hydroxyde de potassium : 10 g; eau : 100 g). L'attaque nital permet de mettre en évidence sur chaque échantillon la couche riche en chrome (Cr > 13 %). Cette couche est épaisse de 39 μ sur le fer décarburé et de 46 μ sur le fer non décarburé. L'attaque Murakami permet de mettre en évidence sur les échantillons non décarburés la présence en surface d'une mince couche de carbure d'épaisseur constante égale à 0,8 μ.

4. *Analyse de la couche de carbure.* — Le composé semi-métallique est extrait à l'aide d'une solution de brome (10 %) dans le méthanol. Après broyage, il est analysé par diffraction de rayons X (CrK_α, filtre vanadium) : tableau II.

L'étude radiocristallographique du carbure $(Cr_xFe_{1-x})_{23}C_6$ effectuée par Westgren [5] dans les alliages Fe-Cr-C nous permet d'identifier le composé de surface comme étant le carbure $(Cr_{0,9}Fe_{0,1})_{23}C_6$.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — En présence de l'impureté carbone la réaction chimique de transport à température constante du chrome sur le fer par l'intermédiaire de la phase gazeuse halogénée hydrogénée à l'équilibre (H_2, HCl, $CrCl_3$) est principalement une réaction de réduction; la pression d'équilibre du chlorure de fer $FeCl_2$ est déterminée par la présence en surface, non plus de la phase métallique cubique centrée fer-chrome, mais de la phase semi-métallique cubique $(Cr_{0,9}Fe_{0,1})_{23}C_6$ pauvre en atomes de fer : les liaisons fer-carbone dans le carbure sont de type covalent.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) P. GALMICHE, *Matériaux et Techniques*, 1973, p. 181.
(2) N. S. GORBUNOV, *Diffuse Coating on Iron and Steel*, Pub. Acad. Sc. U. R. S. S., Moscou, 1958.
(3) M. PAPAPIETRO et G. MONNIER, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 703.
(4) G. MONNIER, R. RIVIÈRE et M. LASSUS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4094.
(5) A. WESTGREN, *J. I. S. I.*, 107, 1928, p. 383; *Jernkonterets Ann.*, 1933, p. 501.

Laboratoire de Chimie et Science des Matériaux,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence, par la résonance magnétique nucléaire, des contraintes permanentes exercées sur les chaînes, dans les polymères fondus.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Cohen-Addad** et **Joël Duhterian**, transmise par M. Louis Néel.

Une méthode expérimentale d'observation des contraintes permanentes exercées sur les chaînes de polymères liquides est proposée. Elle est basée sur l'observation de l'énergie dipolaire moyenne d'interaction des spins nucléaires dans l'échantillon. Cette énergie moyenne serait nulle dans un liquide ordinaire.

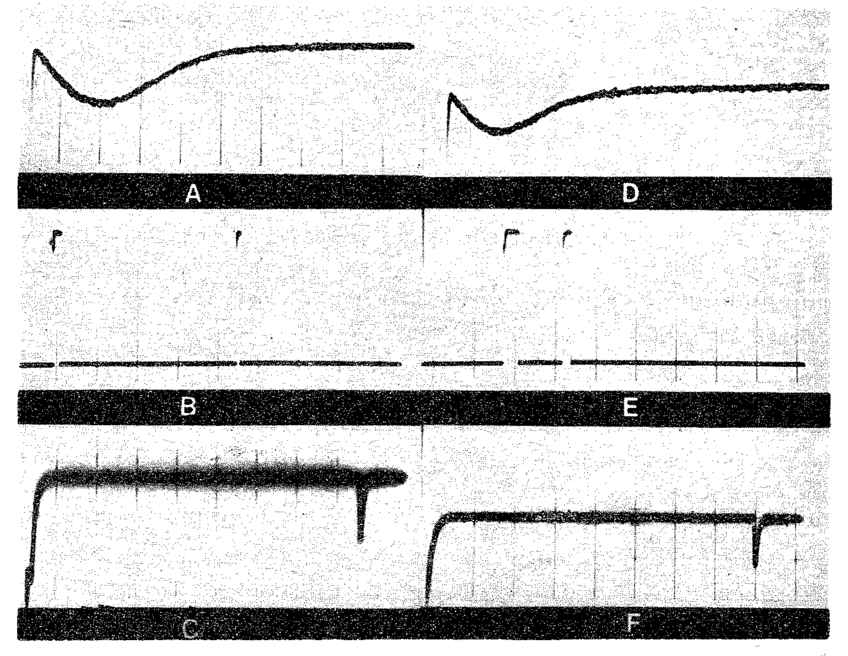
1. Il est connu que certains polymères liquides présentent un coefficient de viscosité locale, comparable à celui de liquides visqueux ordinaires ([1]). Cependant, les polymères liquides diffèrent de ces derniers systèmes par la présence de nœuds de chaînes. Aux nœuds correspond l'équivalent de liaisons qui confèrent aux échantillons une forme bien définie. Ceux-ci diffèrent néanmoins des solides ordinaires par la rareté de ces liaisons qui peuvent, par ailleurs, évoluer avec le temps. On admet généralement que la présence des nœuds se traduit par des contraintes permanentes exercées sur les chaînes. Dans les polymères liquides, les contraintes modifient les fluctuations de chaînes et par suite conditionnent les propriétés macroscopiques qui, comme on sait, en dépendent étroitement.

2. Le double aspect solide et liquide des propriétés des polymères liquides devrait être observable par la résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, la faible viscosité des unités de monomères doit donner naissance à un signal RMN du type liquide [rétrécissement par le mouvement ([2])]. Les temps de relaxation spin-spin communément mesurés sur les polymères liquides montrent effectivement que les unités de monomères sont soumises à des mouvements caractérisés par des fréquences comparables à celles de liquides ordinaires. Tandis que la présence de contraintes permanentes doit se traduire par des mouvements anisotropes de monomères, ou par l'absence de mouvements pour certaines unités, ou encore par des mouvements trop lents pour être décelables par la RMN, dans l'approximation du rétrécissement par le mouvement. Dans ces deux derniers cas, les interactions tensorielles des spins nucléaires ne sont, au mieux, que partiellement annulées, en moyenne, par les mouvements de chaînes. Les interactions résiduelles doivent donc donner naissance à un signal RMN du type solide.

Dans la plupart des polymères liquides étudiés, les interactions tensorielles des spins nucléaires sont les interactions dipolaires des protons. Ceux-ci constituent, avec les atomes de carbone, les chaînes de polymères. La présence des nœuds doit être reflétée par une énergie d'interaction dipolaire moyenne, différente de zéro sur l'ensemble de l'échantillon.

3. Il est connu que, même dans un échantillon solide ordinaire, l'énergie d'interaction dipolaire est d'intensité trop faible, comparée à l'énergie Zeeman, pour être mesurable directement. La méthode d'observation la plus commode consiste à opérer un transfert d'ordre du système Zeeman au système dipolaire, considéré comme distinct du premier. Cette opération se réalise facilement en utilisant la séquence d'impulsions proposée par Jeener et Brockaert ([3]) : il s'agit d'émettre, dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor (moyenne ω_0), une impulsion correspondant à une rotation de l'aimantation nucléaire d'un angle de $\pi/2$ autour de l'axe OY, par exemple. Elle est suivie, à l'instant τ, d'une deuxième impulsion, d'angle $\pi/4$, autour de OX; puis d'une troisième impulsion

à l'instant t_1, correspondant encore à un angle de $\pi/4$, autour de OX (l'axe OZ est parallèle à l'induction permanente $\vec{B}_0$). Le signal est observée en phase avec l'onde de radiofréquence de la dernière impulsion, aussitôt après cette impulsion. L'intervalle de temps, τ, est déterminant dans le processus de transfert de l'ordre du système Zeeman vers le système dipolaire.



L'évolution du signal suivant une séquence d'impulsion ($\pi/2$, OY; $\pi/4$, OX; $\pi/4$, OX). A et D correspondent à deux intervalles de temps séparant les deux premières impulsions, différents (balayage : 0,2 ms/cm). Les séparations correspondantes des impulsions sont montrées sur les figures B et E respectivement (balayages : 100 et 50 µs, respectivement). C et F montrent l'intervalle de temps séparant la deuxième et la troisième impulsion (balayage : 5 ms/cm). Les temps de relaxation spin-spin et spin-réseau sont respectivement de 2 et 70 ms).

4. Nous avons considéré, comme modèle, un système constitué par une seule paire de protons, soumise à un mouvement rapide mais anisotrope qui n'annule pas complètement l'interaction dipolaire interne. Nous avons montré, par un calcul simple effectué dans l'approximation du rétrécissement par le mouvement, qu'après une séquence d'impulsions analogue à celle décrite ci-dessus, le signal RMN évolue en fonction du temps selon les formules suivantes. Après la première impulsion ($\pi/2$, OY), la matrice densité s'exprime comme

$$\rho(t) = e^{-t/\mathrm{T}_m}\left(\operatorname{ch}\omega t - \frac{\theta^{-1}}{\Omega}\operatorname{sh}\right)\frac{\hbar\omega_0}{k\mathrm{T}}\mathrm{I_X} - 2\,e^{-t/\mathrm{T}_m}(\operatorname{sh}\omega t)\frac{\hbar\omega_0}{k\mathrm{T}}\,\frac{\Delta}{\Omega}(\mathrm{I_Z I_Y + I_Y I_Z}),$$

où Δ mesure la valeur moyenne de l'interaction dipolaire dans la paire de protons. T_m est une constante de temps de la relaxation de l'aimantation transversale, analogue à celle qui apparaît pour les liquides ordinaires. $\Omega^2 = \theta^{-2} - \Delta^2$; où θ est comparable au temps de relaxation spin-réseau du système étudié.

Après la deuxième impulsion ($\pi/4$, OX), émise au temps τ après la première, la matrice densité doit obéir aux conditions initiales suivantes :

$$\rho(\tau) = e^{-\tau/T_m}\left(\operatorname{ch}\omega t - \frac{\theta^{-1}}{\Omega}\operatorname{sh}\omega t\right)\frac{\hbar\,\omega_0}{kT}I_X - 2\,e^{-\tau/T_m}(\operatorname{sh}\omega t)\frac{\hbar\,\omega_0}{kT}\,\frac{\Delta}{\Omega}(I_Y^2 - I_Z^2).$$

Les éléments de matrice correspondant à l'évolution de l'aimantation transversale sont nuls. Les autres éléments peuvent être considérés comme constants pendant un intervalle de temps t_1 très inférieur au temps de relaxation spin-réseau. Après la troisième impulsion ($\pi/4$, OX), au temps t_1, l'évolution de l'aimantation transversale est décrite par la fonction

$$M_X(t) \propto \frac{\gamma\,\hbar^2\,\omega_0}{kT}\left(\frac{\Delta}{\Omega}\right)^2(\operatorname{sh}\Omega\,\tau)\,e^{-\tau/T_m}\,e^{-(t-t_1)/T_m}\operatorname{sh}\Omega(t-t_1).$$

On peut noter que l'amplitude du signal est proportionnelle à Δ^2. Elle est donc strictement liée à l'anisotropie du mouvement de la paire de protons, et le signal disparaît dès que l'énergie dipolaire moyenne est nulle. Bien que le concept de température de spin ne puisse être utilisé pour décrire un système à deux spins, on retrouve l'équivalent d'un transfert d'ordre, reflété ici par l'amplitude du signal, proportionnelle à $\hbar\,\omega_0$, au lieu de n'être proportionnelle qu'à l'énergie dipolaire moyenne.

5. Une telle séquence d'impulsions a été appliquée au polybutadiène *cis*-1.4, liquide à la température ambiante (*photo*). Les chaînes se composent d'environ 4 000 unités de monomères. On observe un signal d'amplitude maximale pour un écart τ entre la première et la deuxième impulsion égal à 415 µs. Le temps de relaxation spin-spin est de 1,5 ms. Le temps de relaxation spin-réseau est de 170 ms. Le temps t_1 est choisi égal à 40 ms pour éviter toute confusion avec la relaxation de l'aimantation transversale. L'observation d'un tel signal reflète sans ambiguïté la présence des contraintes exercées sur les chaînes du polymère liquide.

Conclusion. — Nous présentons une méthode expérimentale d'observation des contraintes permanentes exercées sur les chaînes, dans les polymères fondus. Les contraintes donnent, en RMN, naissance à deux effets : les mouvements de monomères peuvent être, d'une part anisotropes et (ou), d'autre part, trop lents pour être décelables en RMN dans l'approximation du rétrécissement par le mouvement. Dans les deux cas apparaît un signal dont l'amplitude est strictement liée à la présence de l'un et (ou) l'autre de ces effets.

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of Polymers*, Wiley, New-York, 1970.
(2) A. Abragam, *Principes du magnétisme nucléaire*, Presses Universitaires de France, 1961.
(3) J. Jeener et P. Brockaert, *Phys. Rev.*, 157, 1967, p. 232.

Laboratoire de Spectrométrie physique,
Université Scientifique et Médicale,
Centre de Tri, Cedex 53,
38041 *Grenoble.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence des couches de polarisation sur la valeur des nombres de transport d'eau d'une membrane cationique.* Note (*) de MM. **Maurice Demarty, Camille Ripoll, Christian Bourdillon** et **Éric Sélégny**, présentée par M. Georges Champetier

Nous avons mesuré les nombres de transport d'eau d'une membrane échangeuse d'ions dans le cas de trois profils de concentration dans les couches de polarisation obtenues en convection naturelle ou imposée. Pour l'un de ces profils, le nombre de transport d'eau dépend de la densité de courant. Une analyse théorique du système a été développée; elle permet de rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux.

Le passage d'un courant électrique à travers une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions d'électrolytes produit des couches de polarisation sur les deux faces de la membrane. Cet effet trouve son origine dans la différence des nombres de transport d'ions

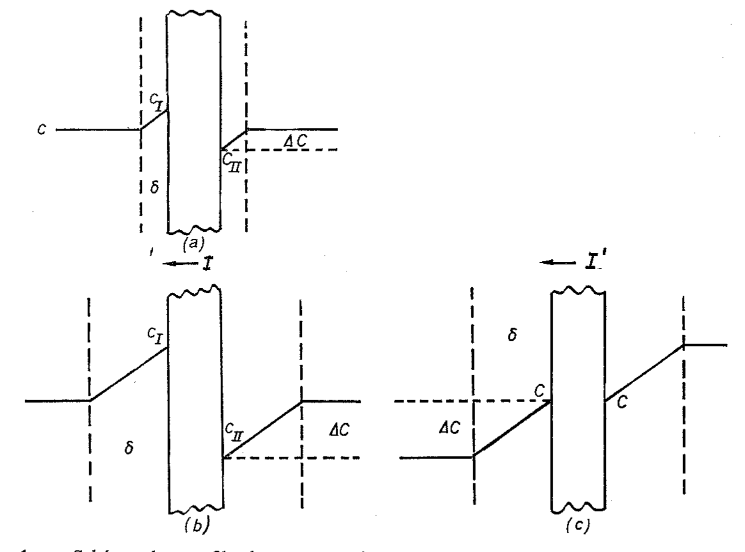


Fig. 1. — Schéma des profils de concentrations obtenus dans les différents cas de mesure.

$C_{(I)}$ e t$C_{(II)}$: concentrations interfaciales;
C : concentration des solutions;
ΔC : différence de concentration due à la polarisation;
δ : épaisseur de la couche de Nernst;
I : densité de courant.

dans la membrane et dans la solution. Il a été reconnu que la polarisation a une influence sur la valeur des nombres de transport d'eau (t_0). Quant l'agitation des solutions est augmentée, le flux d'eau à densité de courant fixe (inférieure au courant critique) s'accroît et tend vers une valeur limite.

Les nombres de transport d'eau mesurés dans de telles conditions sont constants dans un large domaine de densité de courant (I). Seulement quelques auteurs [(1), (2), (3)] ont publié des résultats où t_0 dépend fortement de la densité de courant aux faibles valeurs de I.

Afin de montrer l'influence de la polarisation de concentration, nous avons effectué des mesures dans trois cas de profils bien définis qui sont schématisés sur la figure 1. La membrane a été obtenue par chlorosulfonation en phase gazeuse d'un film de polyéthylène suivi d'hydrolyse (4).

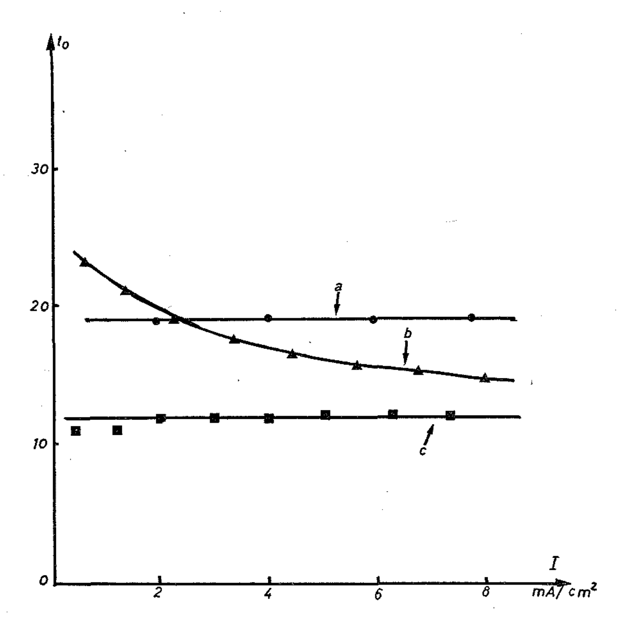


Fig. 2. — Représentation du nombre de transport d'eau en fonction de la densité de courant.

● ▲ ■ points expérimentaux correspondants respectivement aux profils (*a*), (*b*), (*c*);

——— courbes calculées en prenant : $D_1 = 3{,}4.10^{-11}\ m^2.s^{-1}$, $D_2 = 6.10^{-11}\ m^2.s^{-1}$ et pour le cas (*a*) : $\delta = 1{,}24.10^{-4}$ m.

SYSTÈMES ÉTUDIÉS. — *Cas* (*a*) : on applique au système une convection forcée par agitation des solutions.

Cas (*b*) et (*c*) : on opère en convection naturelle.

Dans les cas (*a*) et (*b*) les solutions ont la même concentration (C = 0,1 N NaCl) et la même densité de courant (I) est utilisée. Dans le cas (*c*) on applique une densité de courant telle que les concentrations interfaciales soient identiques selon la méthode décrite précédemment sous le nom de « Méthode EQUI » [(5), (6)].

Notons qu'en présence d'un champ électrique, quel que soit le type de convection, l'épaisseur de la couche de diffusion n'est pas constante en chaque point de l'interface, il en est de même des gradients de concentration aux interfaces. Ceci est évidemment une limitation de la méthode. Ce problème a déjà été discuté et nous avons montré expérimentalement que l'épaisseur moyenne des films de polarisation est pratiquement identique sur les deux faces de la membrane (5).

Mesure des concentrations interfaciales. — Les concentrations interfaciales ont été mesurées à différentes densités de courant par la méthode de relaxation de la surtension de polarisation (6). Dans le cas du profil (*a*), Δc est directement proportionnel à la densité de courant pour des polarisations modérées. Pour les profils (*b*) et (*c*) correspondant à la convection naturelle, la polarisation est reliée à la densité de courant par une loi de la forme $\Delta C = K I^{4/5}$ où K est une constante dépendant des conditions expérimentales.

Mesure des nombres de transport d'eau. — Les flux électroosmotiques ont été mesurés par la méthode volumique (8) à différentes densités de courant et les résultats sont reportés sur la figure 2.

Les profils (*a*) et (*b*) sont semblables, mais t_0 est constant dans le premier cas et dépend de la densité de courant dans le deuxième. Cette différence peut être attribuée à la nature de la convection qui n'est pas la même dans les deux cas. Dans le cas (*c*), t_0 est encore constant, mais inférieur à la valeur obtenue dans le cas (*a*). Pour expliquer ces différents comportements, nous avons développé une analyse théorique du système utilisant à la fois des paramètres membranaires et des notions simples d'hydrodynamique dans les films de polarisation. Les calculs utilisent les équations de Nernst-Planck dans un système macroscopique homogène. Les développements conduisent aux équations (1) et (2) (10).

(1) Équation limite pour les profils (*a*) et (*b*) :

$$t_0 \simeq \frac{1}{\rho(1+\bar{\sigma})\bar{V}_0}\left[\frac{t_1}{\bar{C}_1} - \frac{t_2\bar{\sigma}}{\bar{C}_2} + FD_s\left(\frac{1}{\bar{C}_1} + \frac{\bar{\sigma}}{\bar{C}_2}\right)\frac{\Delta C}{I\delta}\right] + \frac{2\bar{\Phi}\,\bar{\sigma}\,\bar{D}_2\,F}{\rho(1+\bar{\sigma})\bar{V}_0\, l\, C}\,\frac{\Delta C}{I},$$

$$\rho = 1 - \frac{C}{(1+\bar{\sigma})}\left(\frac{1}{\bar{C}_1} + \frac{\sigma}{\bar{C}_2}\right);$$

(2) Équation pour le profil (*c*) :

$$t_0 \simeq \frac{1}{\rho(1+\bar{\sigma})\bar{V}_0}\left[\frac{t_1}{\bar{C}_1} - \frac{t_2\bar{\sigma}}{\bar{C}_2} + FD_s\left(\frac{1}{\bar{C}_1} + \frac{\bar{\sigma}}{\bar{C}_2}\right)\frac{\Delta C}{I\delta}\right];$$

t_1, t_2	: nombre de transport des ions en solutions;
$\bar{\Phi}$	: fraction volumique de la solution dans la membrane;
$\bar{\sigma} = \bar{D}_1/\bar{D}_2$	: rapport des coefficients d'autodiffusion dans la membrane;
$\bar{C}_1$, $\bar{C}_2$	: concentration molaire dans la membrane (solution de gonflement);
L	: épaisseur de la membrane;
δ	: épaisseur de la couche de Nernst;
D_s	: coefficient de diffusion du sel en solution;
C	: molarité du sel dans les solutions;
$\bar{V}_0$	: volume molaire partiel de l'eau;
ΔC	: différence de concentration dans les couches de Nernst;
I	: densité de courant;
1, 2, *s*, 0	: indiquent respectivement : contre-ion, co-ion, sel et eau.

L'équation (1) est une loi limite valable pour des polarisations modérées; dans ces équations, deux termes dépendent de la polarisation $\Delta C/I\,\delta$ et $\Delta C/I$. Il est aisé de montrer théoriquement (7) et expérimentalement que le premier de ces termes est constant et que

sa valeur numérique est différente pour chacun des cas de profils ou convections. Il en découle que l'équation (2) et que le premier membre de l'équation (1) sont constants et donc t_0 calculé dans le cas (*c*) est indépendant de I.

L'influence du terme $\Delta C/I$ sur t_0 est plus complexe. Dans le cas (*a*) : $\Delta C = KI$ et le second terme de l'équation (1) est constant; on prévoit et on trouve expérimentalement que t_0 est indépendant de I, dans le cas (*b*), la relation empirique $\Delta C = KI^{4/5}$, permet de prévoir t_0 fonction de $I^{-1/5}$, ce que l'expérience confirme (*fig.* 2).

Conclusion. — Nous avons montré ici que la polarisation influence de façon importante le nombre de transport d'eau. L'effet du gradient de concentration sur les nombres de transport d'eau se caractérise par l'intermédiaire des termes $\Delta C/I\ \delta$ et $\Delta C/I$. Ce dernier peut dépendre ou non de la densité de courant suivant le type de convection. Aussi le fait de trouver t_0 indépendant de I n'est pas un critère de l'élimination de l'influence des couches de polarisation.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) Lakshminarayanaiay, *Transport phenomena in membranes*, Academic Press, New York, 1969.
(2) J. M. Georges et R. Courant, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 246.
(3) A. S. Tombalakian, H. J. Barton et W. F. Graydon, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1006.
(4) Fournie par le Docteur Kornglod du Negev Institute Beer Sheva (Israël).
(5) C. Bourdillon, M. Métayer et E. Sélégny, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 722.
(6) M. Métayer, C. Bourdillon et E. Sélégny, *Desalination*, 13, 1973 (à paraître).
(7) V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, 1962.
(8) M. Demarty et E. Sélégny, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(9) C. Bourdillon, M. Demarty et E. Sélégny, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(10) C. Ripoll, M. Demarty et E. Sélégny, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen
et Institut Scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et étude des propriétés d'échange et de conductivité en courant continu des produits d'oxydation du pyrrole.*

Note (*) de Mme **Françoise Hautière-Cristofini** et MM. **Dominique Kuffer** et **Liang Tsé Yu**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation ménagée du pyrrole en solution sulfurique normale par le persulfate d'ammonium conduit à des produits polymères doués d'une part, de propriétés d'échange rédox et, d'autre part de conductivité électronique élevée de l'ordre de quelques mhos par centimètre.

L'oxydation du pyrrole en solution aqueuse conduit à la formation de produits polymères conjugués, plus connus sous la dénomination de noirs de pyrrole (1).

Une étude préliminaire a montré que l'oxydation d'une solution sulfurique de pyrrole par le persulfate d'ammonium en solution aqueuse donnait naissance à des produits présentant des conductivités électroniques élevées, de l'ordre de $10^{-1}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Ces résultats

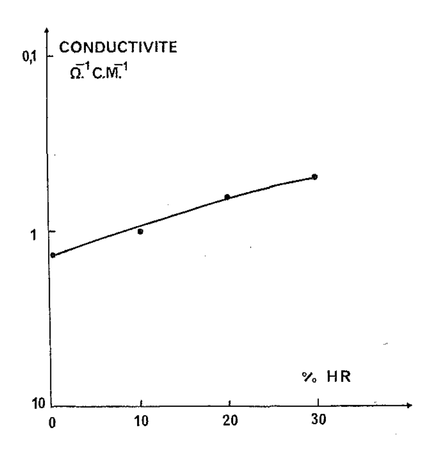


Fig. 1. — Variation de la conductivité, à 25°C, du noir de pyrrole préparé à 22°C, en fonction de l'état d'hydratation, celui-ci étant caractérisé par le taux d'humidité relative de l'atmosphère dans laquelle le matériau se trouve équilibré.

nous ont conduits à entreprendre une étude systématique de ces composés. La présente Note a pour but de décrire l'essentiel des résultats acquis au cours de cette étude.

Les noirs de pyrrole étudiés ont été obtenus par dissolution à la concentration 0,2 M de pyrrole dans 250 ml de solution sulfurique normale, maintenue à température constante, suivie de l'addition de 50 ml de solution aqueuse de persulfate d'ammonium 0,8 M préparée depuis moins de 15 mn. Afin de déterminer l'enthalpie de la réaction de formation du noir de pyrrole, toutes les synthèses ont été effectuées dans une enceinte adiabatique constituée par un vase Dewar d'une contenance de 500 ml à des températures comprises entre 0 et 63°C selon la technique utilisée précédemment pour le cas des polyanilines (2). Un préci-

pité fin, de couleur noire apparaît immédiatement après l'addition du persulfate d'ammonium. A l'inverse de l'oxydation de l'aniline (3) aucune période d'induction de la réaction n'a été observée ici.

Lorsque la réaction de polycondensation est terminée, le produit formé est isolé par filtration sous vide puis lavé par une solution sulfurique 1 N jusqu'à élimination complète des produits formés solubles et des réactifs qui n'ont pas réagi.

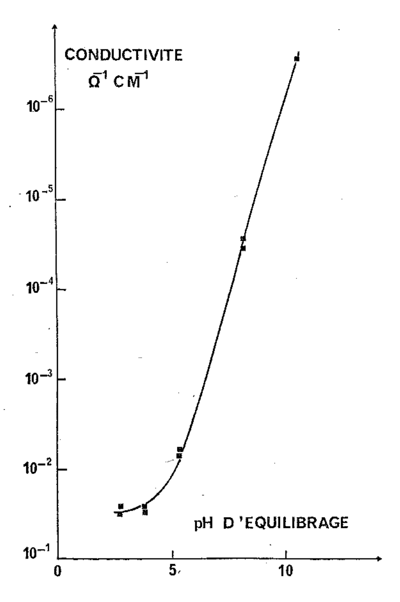


Fig. 2. — Variation de la conductivité à 25°C de polypyrrole neutralisé progressivement à des pH variés (mesure de conductivité effectuée avec du matériau déshydraté sur P_2O_5).

Après ce lavage, le matériau est mis en suspension dans une solution sulfurique N afin de fixer son état acide-base. Il est alors filtré de nouveau sous vide puis déshydraté et conservé sur P_2O_5 anhydre en vue d'études et traitements physicochimiques ultérieurs ou pour être soumis à l'analyse élémentaire.

Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de poudre noire infusible et insoluble dans les solvants organiques habituels.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ, selon la technique utilisée par ailleurs pour les polyanilines. Ces pastilles sont obtenues par frittage à l'ambiant, sous une pression de 10^4 kg/cm^2 de matériaux déshydratés sur P_2O_5 (4) ou équilibré dans des atmosphères à taux d'humidité relatives fixes. Le dosage de l'acidité du polymère a été réalisé sur des suspensions aqueuses, selon les techniques utilisées pour le cas des polyanilines.

La réaction de formation du noir de pyrrole est exothermique. Entre 0 et 63°C, les mesures calorimétriques indiquent une enthalpie de -104 kcal/mole de pyrrole initiale. Durant cette réaction, il y a libération d'environ 2 protons et 0,15 mole de NH_3 par mole de pyrrole initiale. La présence de ce dernier composé révèle l'intervention d'une déazotation du pyrrole.

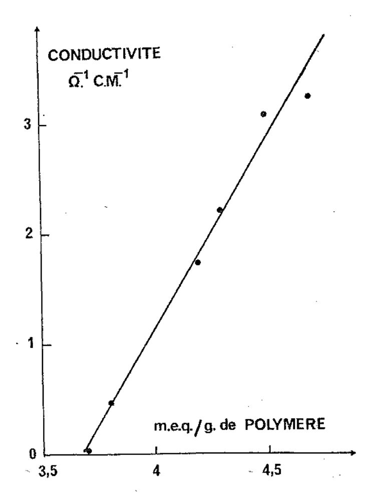


Fig. 3. — Relation entre la conductivité du polypyrrole et leur état rédox caractérisé par la capacité oxydante du matériau mesurée par voie chimique au $TiCl_3$.

L'analyse élémentaire conduit, pour l'ensemble des composés obtenus, à une formule brute moyenne :

$$C_{4,2\pm0,05}H_{3\pm0,5}N\,O_{0,5\pm0,1}(H_2SO_4)_{0,4\pm0,1}$$

les variations par rapport aux valeurs moyennes étant qualitativement corrélées aux conditions expérimentales. L'ensemble des résultats expérimentaux conduit à attribuer aux noirs de pyrrole obtenus dans les conditions décrites plus haut une structure constituée d'un mélange de motifs provenant :

— des cycles pyrroliques;

— de la dégradation des cycles pyrroliques :

$$-[-CH=CH-]-,$$

les proportions des différents motifs dépendant des conditions de la synthèse.

Les noirs de pyrrole ainsi obtenus peuvent :

— absorber 15 % de leur poids d'eau lorsqu'ils sont équilibrés à 40 % d'humidité relative, à 25°C;

— être réduits électrochimiquement à l'état solide : les produits préparés à 17°C présentent une capacité oxydante mesurée par coulométrie intensiostatique des 3,8 méquiv/g de matériau déshydraté.

La conductivité mesurée sous faibles champs (< 200 mV/cm) est de nature non ionique. Elle peut atteindre, à température ambiante, pour les matériaux les plus acides, une valeur de 1 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. La conductivité dépend :

– des paramètres définissant les conditions de la synthèse (température et pH du milieu réactionnel, rapport des molarités des réactifs de départ) ainsi que le montre le tableau;

TABLEAU I

Conductivité, à 25°C, à l'état déshydraté de polypyrroles préparées à différentes températures et pour différentes valeurs du rapport des molarités initiales persulfate/pyrrole

T	Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) à 25°C			
R	0,10	0,30	1	3
1	–	–	4	–
10	–	–	3	–
17	6,7	1,1	1,7	$< 10^{-6}$
63	–	–	0,02	–

T : température de préparation : 0°C.
R : rapport des molarités : persulfate/pyrrole.

– du taux d'hydratation du polypyrrole;

– de la teneur en acide sulfurique contenu dans le polymère;

– de l'état rédox du matériau.

Les figures 1, 2 et 3 illustrent l'influence respective de ces divers paramètres sur la conductivité en courant continu des noirs de pyrrole.

En conclusion, les produits d'oxydation du pyrrole constituent donc, après les polyanilines, un nouvel exemple de polymères conjugués dotés de conductivité élevée, en association avec des propriétés d'échange marquées.

(*) Séance du 22 octobre 1973.
(1) A. ANGELI, *Gazz*, 48, 1918, p. 21.
(2) R. DE SURVILLE, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Paris, 1967.
(3) R. DE SURVILLE, M. JOSEFOWICZ, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 206.
(4) M. DORIOMEDOFF, F. HAUTIÈRE-CRISTOFINI, R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU et R. BUVET, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1055.

Laboratoire d'Énergétique électrochimique,
Centre Multidisciplinaire,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. – *Cyclopolymérisation de quelques monomères à structures diéniques ou cyclopropaniques : le spiropentane, le diméthyl-*2.3 *butadiène-*1.3 *et le bicyclopropyle.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, Jean-Claude Brosse** et **Gilbert Legeay**, transmise par M. Georges Champetier.

Les travaux concernant les réactions de cyclisation des polydiènes en milieu acide se rapportent principalement aux polyisoprènes naturel ou de synthèse. Le présent travail compare les résultats obtenus par cyclopolymérisation cationique ou de Ziegler Natta du diméthyl-2.3 butadiène, de son isomère cyclopropanique, le bicyclopropyle et de l'isomère cyclopropanique de l'isoprène, le spiropentane.

La cyclisation intramoléculaire des polydiènes, due à l'action de certains acides protonés ou de catalyseurs de Friedel-Crafts, a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2), (3)] qui se rapportent presque exclusivement aux polyisoprènes-1.4 et -3.4. Le mécanisme de cyclisation [(2), (4)] généralement admis, dans le cas du polyisoprène-1.4 *trans* (*fig.* 1)

Fig. 1

fait intervenir l'addition d'un proton vraisemblablement selon Markovnikoff et donne naissance à un carbocation tertiaire intermédiaire (I). La double liaison la plus proche dans la chaîne est alors polarisée, phénomène facilité par le voisinage du groupement méthyle, et la nouvelle liaison engendrée par transfert électronique conduit à la formation d'un cycle à six atomes de carbone, la charge positive étant transférée sur un atome de carbone trisubstitué (II). La réaction peut alors se poursuivre et entraîner la formation de plusieurs cycles hexagonaux accolés dont le nombre varie selon les cas. La réaction de fin de cyclisation a lieu par départ d'un proton et formation d'une double liaison carbone-carbone intra ou exocyclique; dans la plupart des cas, la double liaison ainsi créée est intracyclique et tétrasubstituée (III). Le méthyle situé sur la double liaison carbone-carbone du polyisoprène semble donc, par son effet électrodonneur, favoriser la réaction de cyclisation du fait de l'enrichissement de la densité électronique de la double liaison.

Une telle réaction est beaucoup plus difficilement observée avec les polybutadiènes-1.4 ou -1.2, ce qui peut être expliqué dans ce cas, par l'absence des groupements électrodonneurs sur la chaîne.

Il nous a paru intéressant de confirmer cette hypothèse en choisissant de polymériser un monomère diénique possédant en position convenable un méthyle supplémentaire, le diméthyl-2.3 butadiène-1.3. Ce monomère possède en effet deux groupements méthyle qui accroissent la densité électronique de la double liaison carbone-carbone et peuvent favoriser la réaction de cyclisation en milieu cationique. Ce monomère se polymérise facilement à des températures comprises entre −78 et +80°C en présence d'amorceurs cationiques classiques, tels que $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ et en présence de catalyseurs complexes du type Ziegler-Natta ($Et_3Al/SnCl_4$, $Et_3Al/TiCl_4$, etc.). Les résultats expérimentaux confirment la théorie, et les polymères obtenus quelque soit le processus de polymérisation utilisé, présentent des motifs cyclisés en proportions très importantes. En RMN, l'existence d'un massif à $\delta = 1,25.10^{-6}$ dû aux groupements méthylène en α de carbone saturé ($-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$) et la faible quantité d'hydrogènes sur doubles liaisons ($H-C=C\langle$) permettent d'évaluer le taux des motifs cyclisés : celui-ci varie de 30 à 60 % suivant la

IV

Fig. 2

température réactionnelle et la nature du catalyseur. La réaction de cyclisation (*fig.* 2.) procède selon un mécanisme analogue à celui qui a été décrit précédemment et la proportion importante de groupes cyclisés confirme que l'introduction de groupes électrodonneurs tels que les méthyles favorise la polarisation de la double liaison, ce qui a pour effet d'accroître le nombre de motifs cyclohexaniques dans la chaîne (IV).

Des travaux antérieurs ([5]) concernant la polymérisation d'un isomère spirannique de l'isoprène, le spiropentane, nous avaient amenés à généraliser l'étude de la cyclopolymérisation de monomères possédant des fonctions cyclopropaniques en tant que site d'insaturation. En effet, le spiropentane se polymérise facilement en présence d'amorceurs cationiques ou de catalyseurs de Ziegler-Natta, à des températures au moins supérieures à 20°C, ce qui peut être expliqué par une réactivité atténuée des insaturations du fait de l'établissement d'un équilibre entre les deux groupes cyclopropaniques et de la relative stabilité de ceux-ci vis-à-vis des amorceurs utilisés. Les études spectroscopiques montrent que les polymères présentent des structures entièrement cyclisées (*fig.* 3) analogues à celles des cyclopolyisoprènes-1.4 *cis* et -1.4 *trans* (V) et des cyclopolyisoprènes-3.4 (VI), le premier cas correspondant à un amorçage de type cationique et le second à un amorçage de type Ziegler-Natta.

Le mécanisme ([6]) de polymérisation proposé dans le cas de l'amorçage cationique fait intervenir la formation du carbocation (VII), lequel présente des analogies avec l'ion spiropentylium décrit par Fanta ([7]). La cyclisation se fait ultérieurement du fait de la

Fig. 3

Fig. 4

présence d'acides de Lewis dans le milieu réactionnel et de la température relativement élevée, nécessaire à la réaction de polymérisation. Il n'y a pas d'impossibilité théorique à la constitution d'ensembles formés d'un grand nombre de motifs cyclohexaniques accolés; toutefois, la spectroscopie de RMN indique que ce nombre, appelé degré de cyclisation, est relativement faible, sans doute du fait de la rigidité de ces ensembles de cycles qui sont reliés entre eux par deux méthylènes en chaîne (*fig.* 3, V) comme dans le cas des cyclopolyisoprènes. La différence essentielle avec les cyclopolyisoprènes réside dans le fait que les cyclopolymères du spiropentane ne présentent plus aucune unité monomère de type polyisoprénique linéaire.

Le bicyclopropyle, isomère du diméthyl-2.3 butadiène est un monomère qui présente comme caractéristique structurale principale d'être constitué par deux sites d'insaturation cyclopropaniques en pseudoconjugaison. La polymérisation de ce monomère s'effectue

en présence de la plupart des amorceurs cationiques ($SnCl_4$, $AlCl_3$, etc.) [(8), (9)] ainsi que par les complexes du type Ziegler-Natta ($Et_3Al/SnCl_4$, $Et_2AlCl/SnCl_4$). Elle fait intervenir l'ouverture des deux cyclopropanes et les données spectroscopiques mettent en évidence l'existence dans le polymère de motifs cyclohexéniques (bande en infrarouge à 670 cm^{-1}) comportant des doubles liaisons tétrasubstituées caractérisées par l'absence de signaux en RMN entre $\delta = 4,5$ et 6.10^{-6}.

Le mécanisme de polymérisation du bicyclopropyle (*fig.* 4) proposé diffère de celui avancé pour le spiropentane du fait de la présence d'un groupe méthylénique supplémentaire dans la chaîne avant que la réaction de cyclisation puisse intervenir (*fig.* 4, VIII). Celle-ci s'effectue entre deux unités monomères mais ne peut se propager le long de la chaîne du fait de l'effet de bloquage provoqué par l'existence d'un groupement méthylénique supplémentaire dans la chaîne, ce qui empêche la formation d'ensembles de cycles accolés à six atomes de carbone. Seuls des motifs monocyclohexéniques substitués se forment, reliés entre eux par trois groupements méthyléniques.

En résumé, le processus de cyclisation de polymères diéniques est considérablement activé par l'introduction de groupes électrodonneurs dans la chaîne polyisoprénique, comme dans le cas du diméthyl-2.3 butadiène-1.3 et devient total pour les structures de type polyisoprénique obtenues avec le spiropentane, à condition que le nombre de groupements méthyléniques de la chaîne ne contrarie pas la formation de cycles à six atomes de carbone. Le nombre de ces cycles accolés est difficile à évaluer; il ne peut dépasser l'unité avec le polybicyclopropyle du fait de l'existence d'un méthylène supplémentaire toutes les deux unités, ce qui limite la réaction de cyclisation à des motifs constitués d'un seul cycle.

(*) Séance du 27 août 1973.

(1) N. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka et J. Vodehnal, *J. Polymer Sci.*, A (2), 1964, p. 3969-3985.

(2) I. Ermakova, E. Kropatcheva, A. Kol'tsov et B. Dolgoplosk, *Vysokomol. Soedin*, série A, 11 (7), 1969, p. 1639-1644.

(3) N. Gaylord et M. Svestka, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A, 3 (5), 1969, p. 897-909.

(4) M. Golub et J. Heller, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 937-953.

(5) C. Pinazzi, J. C. Brosse, J. Brossas et A. Pleurdeau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1650.

(6) C. Pinazzi, J. C. Brosse et A. Pleurdeau, *Die Makromolekulare Chemie*, 142, 1971, p. 273-291.

(7) G. Fanta, *Thèse*, Université d'Illinois, 1960.

(8) C. Pinazzi, G. Legeay et J. C. Brosse, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 797.

(9) C. Pinazzi, G. Legeay et J. C. Brosse, *Die Makromolekulare Chemie*, 164, 1973, p. 135-147.

Laboratoire de Chimie
et Physicochimie organique macromoléculaire,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72000 *Le Mans.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Greffage de polymère sur surface métallique.* Note (*) de MM. **Alain Vidal, Jacques Schultz, Eugène Papirer** et **Jean-Baptiste Donnet**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est à présent bien établi que l'action des particules énergétiques ou de radiations électromagnétiques ionisantes entraîne l'apparition de défauts ponctuels sur les solides ioniques. Ces défauts correspondent à la création de sites de type radicalaire ou ionique [([1]), ([2]), ([3])]. Il a de même été montré que le noir de carbone irradié aux ultra-

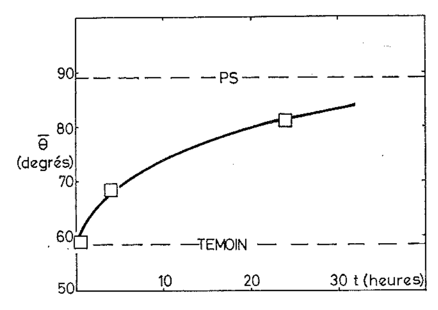


Fig. 1. — Relation angle de contact-durée d'irradiation.

violets voit augmenter son taux de radicaux libres [([4]), ([5])]. On sait enfin qu'un polymère soumis au rayonnement ultraviolet se dégrade et que des radicaux apparaissent sur l'ossature de la chaîne hydrocarbonée [([6]), ([7])].

Il est donc possible d'envisager une réaction de greffage par désactivation mutuelle des espèces actives formées par irradiation ultraviolette d'un métal en présence de polymère. Nous avons retenu le polystyrène et l'aluminium.

Une plaque d'aluminium préalablement polie, décapée et dégazée, est plongée dans une solution de polystyrène dans le cyclohexane et soumise à irradiation ([8]) pendant des durées variables. Après traitement, la plaque est rincée au tétrahydrofuranne à ébullition, afin d'éliminer le polymère physisorbé, puis dégazée 24 h sous 10^{-4} Torr.

TABLEAU I

Échantillons	Angles de contact (± 3 degrés)
Métal	57°
Témoin	58,5
Irradié 0,5 h	59
» 4 h	68,5
» 24 h	81
Polystyrène pur	89

La fixation de polystyrène en surface du métal est suivie par mesure d'angle de contact avançant déterminé en utilisant de l'eau pure en atmosphère saturée dans un appareil de Rahm et Hart. La figure 1 et le tableau I présentent les résultats obtenus et mettent en évidence les variations d'angle de contact avec la durée d'irradiation.

Nous avons désigné sous le terme d'essai témoin un essai dans lequel une plaque d'aluminium a été plongée 4 h dans une solution de polymère préirradiée puis rincée selon la méthode exposée ci-dessus.

Les résultats obtenus permettent donc de confirmer la rétention de polymère en surface du métal après purification.

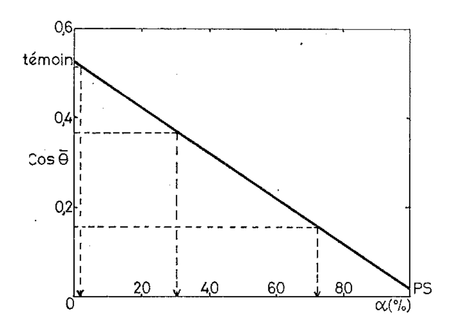


Fig. 2. — Droite de Cassie.

L'angle de contact d'un liquide sur un solide présentant des hétérogénéités superficielles de composition est une fonction du taux de recouvrement. Dans la mesure où ces hétérogénéités sont de faible dimension et réparties au hasard, on peut considérer que l'équation de Cassie ([9]) est une bonne approximation de cette fonction :

$$\cos \theta = \alpha \cos \theta_1 + (1-\alpha) \cos \theta_2.$$

Dans cette expression : α est la fraction de surface recouverte par le polystyrène, $(1-\alpha)$ la fraction non recouverte, θ l'angle de contact observé sur la surface solide composite, θ_1 l'angle de contact du liquide sur une surface de polystyrène, θ_2 l'angle de contact du liquide sur une surface non greffée.

Tableau II

Durée d'irradiation (h)	Taux de recouvrement (%)
0,5	2
2	30
24	70
48	100

La droite de Cassie (*fig.* 2) permet la détermination graphique du taux de recouvrement pour différentes durées d'irradiation. On observe au bout de 48 h d'irradiation un taux de recouvrement de 100 %. Le tableau II présente les résultats obtenus.

CONCLUSION. — Un métal soumis à une irradiation ultraviolette en présence de polymère retient une certaine quantité de macromolécules même après purification prolongée. On a pu suivre par mesure de l'angle de contact le taux de recouvrement de la surface.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) R. C. BOWMAN Jr et D. R. LOCKER, *Solid State Communications*, 11, 1972, p. 1489.
(2) T. B. TRUONG et A. BERNAS, *J. Phys. Chem.*, 76, (25), 1972, p. 3894.
(3) F. HIGASHIDE et Y. KANAZAWA, *I. U. P. A. C. Meeting*, Budapest, 4 (9/46), 1969.
(4) J. P. FOUASSIER, J. C. MORAWSKI, J. B. DONNET et J. FAURE, Société chimique de France, Section de Mulhouse, 9 juin 1972.
(5) T. KAGIYA et K. HIGIWARA, *Enke Binitu to Porima*, 11 (12), 1971, p. 33.
(6) P. ARNAUD, *L'Officiel des Plastiques et du Caoutchouc*, février 1969, p. 94.
(7) A. B. D. CASSIE, *Disc. Faraday Soc.*, 3, 1948, p. 11.
(8) Lampe plongeuse à vapeur de mercure, basse pression-N. K. 6/20; 10 W; $\lambda = 254$ nm. « Original-Hanau ».

Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides,
C. N. R. S.,
24, *avenue du Président-Kennedy,*
68200 *Mulhouse.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Extraction des métaux par le di-n-heptylsulfoxyde dilué dans le trichloro-*1.1.2-*éthane. Utilisation en colonne pulsée.* Note (*) de MM. **Dominique Habsieger, Guy Laurence** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

En vue d'une application en continu, le mélange di-*n*-heptylsulfoxyde-trichloro-1.1.2-éthane est utilisé dans une colonne pulsée aux caractéristiques particulières : les plateaux sont en polytrétrafluoroéthylène.

Parmi les sulfoxydes aliphatiques symétriques linéaires, le di-*n*-heptylsulfoxyde, ou DHpSO, présente les qualités optimales en vue d'une application à l'extraction liquide-liquide des métaux [(1), (2)]. Très semblable au phosphate de tributyle, ou TBP, par son mécanisme d'extraction, son pouvoir extracteur, sa sélectivité et son prix de revient, il présente sur celui-ci l'avantage de ne subir aucune dégradation (dégradations rencontrées en général lors de la séparation de l'uranium et de ses produits de fission).

Le DHpSO est un corps solide peu soluble dans les diluants aromatiques et le tétrachlorure de carbone, et pratiquement insoluble dans les hydrocarbures paraffiniques. Seuls certains dérivés chlorés de l'éthane nous ont paru intéressants : ainsi, le trichloro-1.1.2-éthane ou TCE peut dissoudre jusqu'à 2 moles de DHpSO par litre. Après une étude des principales propriétés physicochimiques des solutions de DHpSO dans le TCE (3) nous avons choisi de travailler avec des solutions molaires.

L'éventualité d'une application à plus grande échelle des séparations réalisées jusqu'à ce jour en ampoules à décanter, à l'aide de ce solvant, nous a amenés à envisager la construction d'un extracteur continu à contre-courant, et plus précisément d'une colonne pulsée à plateaux perforés.

L'utilisation du TCE et les conditions opératoires nécessaires à certaines séparations (milieu acide chlorhydrique), nous ont conduits à éliminer l'acier inoxydable et la plupart des matières plastiques courantes pour la fabrication des pièces en contact avec les liquides.

Nous avons décidé l'emploi exclusif du verre et du polytétrafluoroéthylène ou PTFE (« téflon »).

La colonne que nous avons construite possède les caractéristiques suivantes (3) :

— La section à plateaux est en verre « pyrex », longue de 3 750 mm, de diamètre intérieur voisin de 40 mm et garnie de 75 plateaux PTFE distants de 50 mm les uns des autres.

— Le diamètre des plateaux a été ajusté à celui de la colonne. Ils sont perforés de 45 trous de 3,5 mm de diamètre : le taux de surface perforée est de 40 %.

— Les décanteurs inférieur et supérieur ont tous deux une contenance de 1 l.

— Le soutirage de la phase aqueuse légère se fait par trop plein tandis qu'un régulateur d'interface (cellule photosensible repérant la hauteur d'un flotteur en appui sur l'interface et agissant sur une électrovanne) impose le débit de soutirage de la phase organique lourde.

— L'alimentation est assurée par une pompe doseuse double de débits variables entre 0 et 30 l/h.

— Les pulsations sont obtenues par de l'air comprimé, envoyé dans une tubulure latérale (communiquant avec le bas de la colonne) à intervalles réguliers par l'intermédiaire d'une minuterie électronique.

Les pulsations sont caractérisées par leur amplitude (a) en centimètres et leur fréquence (f) en cycles par seconde ou cycles par minute.

Dans ce type de colonne, l'une des deux phases est dispersée en fines gouttelettes dans un milieu continu de l'autre phase. L'agitation et le renouvellement de la surface d'échange à chaque traversée des perforations, dus aux pulsations, s'ajoutent à la turbulence née du contre-courant et favorise le transfert de matière. Depuis le premier brevet déposé en 1935 par Van Dijck, ce type de colonne a fait l'objet de nombreux travaux [(4), (5)], mais les

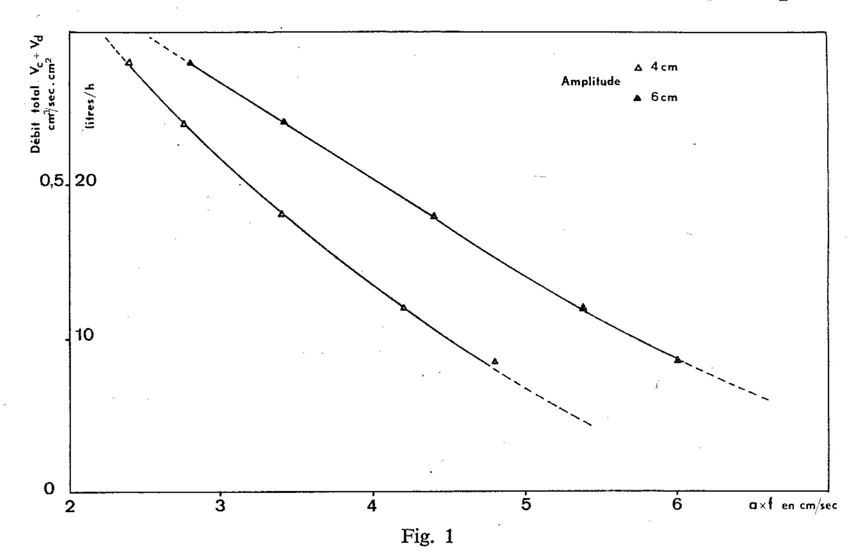


Fig. 1

colonnes testées sont généralement équipées de plateaux métalliques à 23 % de surface perforée.

L'étude du fonctionnement de cette colonne a été menée avec la phase aqueuse dispersée car il nous est apparu impossible de travailler en phase organique dispersée, le PTFE étant très hydrophobe. A partir des premiers essais d'extraction à l'aide du système DHpSO molaire dans le TCE-acide nitrique-eau, nous avons jugé bon d'utiliser de fortes amplitudes à de basses fréquences.

Les courbes d'engorgement au-dessus desquelles le fonctionnement n'est plus possible (*fig.* 1) sont tracées pour des amplitudes de 4 à 6 cm (sans transfert de matière); le rapport des débits en volume V_c/V_d = phase continue/phase dispersée est de 3, valeur fixée d'après la courbe de distribution de l'acide nitrique qui servira à tester la colonne. Le débit maximal en centimètres cubes par seconde et par centimètre carré de section de colonne est donné pour chaque produit $a.f$ en centimètres par seconde représentant l'énergie de la pulsation.

Ainsi pour 4 cm par exemple, les fréquences d'engorgement varient entre 75 et 30 c/mn pour les débits totaux (phase organique continue V_c+phase aqueuse dispersée V_d) compris entre 5 et 35 l/h soit des vitesses de 0,125 et 0,75 cm/s. Pour les mêmes vitesses et une amplitude de 6 cm, les fréquences d'engorgement varient entre 65 et 20 c/mn. Cette mesure de l'engorgement permet de cerner les conditions opératoires les plus efficaces pour un débit total donné sachant qu'il faut travailler entre 50 et 80 % de la fréquence d'engorgement.

Les résultats d'extraction sont traduits en hauteur équivalente à un plateau théorique, ou HEPT, en centimètres; le nombre de plateaux théoriques obtenus à chaque manipulation est déterminé par une construction classique de type Mac Cabe et Thiele, les deux phases étant totalement non miscibles. Pour l'amplitude de 4 cm, nous avons travaillé avec deux débits totaux $V_c + V_d$: 9 et 13 l/h. La figure 2 représente la variation de la HEPT en fonction de la fréquence. La HEPT atteint sa valeur minimale pour la fréquence correspondant à l'entrée dans le domaine opératoire instable avec engorgements partiels (trait pointillé). Ce ne sont donc pas des courbes à minimum dans le seul domaine opératoire

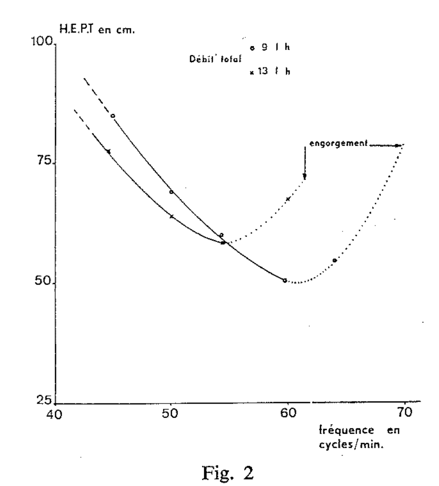


Fig. 2

utilisable c'est-à-dire le régime de dispersion (en trait plein). La meilleure efficacité est obtenue avec le plus faible débit : HEPT = 50 cm pour une fréquence de 60 c/mn. Elle se situe vers la fréquence de 55 c/mn pour le débit total le plus élevé.

Pour une amplitude de 6 cm, la courbe donnant la HEPT en fonction de la fréquence (*fig.* 3) est tracée pour un débit total de 8 l/h. Cette amplitude apporte des efficacités comparables à celles obtenues précédemment, mais la HEPT est beaucoup plus sensible à la variation de fréquence, ce qui rend son utilisation délicate : une diminution de 5 c/mn suffit à abaisser l'efficacité de 50 %.

Cette étude montre que le passage du DHpSO molaire dans le TCE dans un extracteur continu à contre-courant de type industriel est possible. La tenue de ce solvant ne soulève aucun problème particulier : les décantations sont rapides et sans « émulsion secondaire » au niveau de l'interface; pas d'émulsions stables en dessous des conditions d'engorgement : très bonne dispersion de la phase aqueuse dans la phase organique; ni précipitation, ni dégradation du sulfoxyde même après de longues périodes d'utilisation en présence d'acide concentré. Ces bons résultats étaient prévisibles d'après les densités, les viscosités et les tensions interfaciales que nous avions préalablement mesurées et sont favorables à une mise-en-œuvre à plus grande échelle de ce solvant sachant que celui-ci répond aux autres conditions requises telles que non-toxicité, non-inflammabilité, etc.

D'autre part, la colonne à plateaux perforés en PTFE peut atteindre les mêmes performances que les colonnes à plateaux métalliques malgré la différence de mouillabilité de ces deux matériaux. Ce résultat n'est obtenu que si le taux de perforation est sensiblement

augmenté comparativement à celui des plateaux classiques, pour atteindre 40 %. Des premiers essais avec 23 % de surface perforée et des perforations de 3 mm de diamètre ont montré en effet que le diamètre des gouttes de phase dispersée est toujours bien inférieur à celui des perforations, ce qui favorise la formation d'émulsion stable. Il faut donc

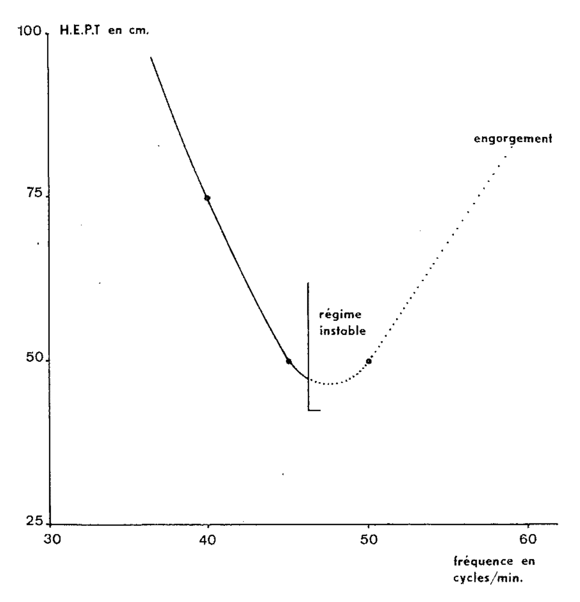


Fig. 3

augmenter la dimension des perforations et aussi le nombre de ces dernières, car la résistance à l'écoulement due à la forte hydrophobie du PTFE réduit fortement les débits maximaux.

Cette colonne a déjà été utilisée, au laboratoire, pour la purification de métaux, en particulier la préparation du fer de haute pureté ([3]). Notre procédé est à rapprocher de celui employé par Goux ([6]) qui purifie le fer par extraction à l'acétate de butyle, en ampoules à décanter. Les avantages d'une colonne, sur cette dernière méthode, sont multiples : meilleure efficacité, extraction continue, possibilité d'automatisation. Ainsi nous pouvons, à l'aide de la colonne décrite, purifier jusqu'à 500 g de fer par heure.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

([1]) G. Laurence, M. T. Chaieb et J. Talbot, *Proceedings International Solvent Conference* 1971, Academic Press, London, 2, p. 1150, 1972.

([2]) M. T. Chaieb, G. Laurence et J. Talbot, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([3]) D. Habsieger, *Thèse de* 3[e] *cycle*, Université Paris VI, juin 1973.

([4]) R. M. Cohen et G. H. Beyer, *Chem. Eng. Prog.*, 49, 1953, p. 279.

([5]) G. Sege et F. W. Woodfield, *Chem. Eng. Prog. Symposium series*, 50, 1954, p. 179.

([6]) J. M. Duranseaud, F. Gayte, G. Odin et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469

Laboratoire de Génie chimique,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Stabilité ionique du complexe mixte quaternaire nickel* (II)-*glycine*-DL-*α-alanine*-DL-*valine*. Note (*) de Mme **Monique Cromer-Morin**, MM. **René-Paul Martin** et **Jean-Pierre Scharff**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation d'un complexe mixte quaternaire du nickel (II) en solution aqueuse contenant trois coordinats différents : glycine, DL-α-alanine, et DL-valine a été étudiée à 25°C en milieu $NaClO_4M$. La constante de stabilité ionique de l'espèce mixte quaternaire Ni (gly) (ala) (val) a été calculée à partir de titrages protométriques en utilisant un programme de calcul général applicable à tous les systèmes analogues, et permettant de calculer la répartition en fonction du pH des 19 espèces métalliques complexes susceptibles d'exister dans ces conditions.

En solution aqueuse, les ions nickel (II) en présence de trois coordinats bidentés différents A, B et C peuvent former des complexes métalliques, simples (NiA_r, NiB_s, NiC_t; r, s, t = 1, 2 ou 3), mixtes ternaires (NiA_rB_s, NiA_rC_t, NiB_sC_t; r, s, t = 1 ou 2) et enfin une espèce mixte quaternaire unique NiABC. Des espèces protonées, hydroxydées ou polynucléaires peuvent également exister dans certains cas, mais aucune n'a été détectée dans le système considéré. De telles espèces quaternaires sont d'une importance considérable dans les milieux biologiques où la possibilité de fixer simultanément plus de deux coordinats différents sur un même cation métallique central doit être envisagée. La formation de complexes mixtes ternaires ou quaternaires a d'ailleurs été mise en évidence dans de nombreux processus enzymatiques ([1]). D'autre part quelques complexes mixtes quaternaires du nickel ont été récemment isolés à l'état solide ([2]).

Si la détermination des constantes de stabilité ionique des complexes mixtes ternaires a été développée depuis une dizaine d'années [et notamment dans notre laboratoire depuis les premiers travaux de Martin et Pâris ([3])], il n'en est pas de même dans le cas des complexes mixtes quaternaires formés suivant l'équilibre

$$p\,M + q\,H + r\,A + s\,B + t\,C \rightleftarrows M_pH_qA_rB_sC_t.$$

Il s'agit alors de déterminer la constante β_{pqrst} définie par

$$\beta_{pqrst} = \frac{[M_pH_qA_rB_sC_t]}{m^p\,h^q\,a^r\,b^s\,c^t},$$

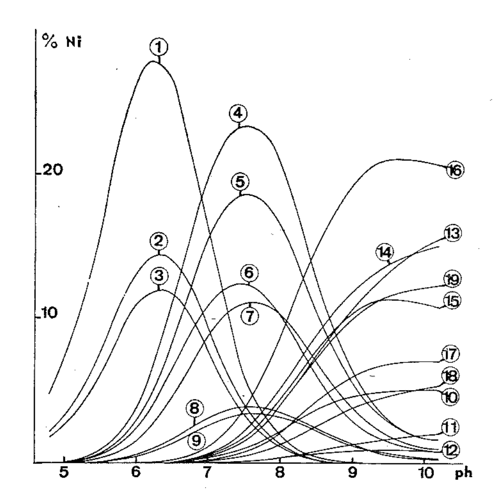
où m, h, a, b, c sont les concentrations des constituants M, H, A, B, C libres.

Du fait de la complexité de tels systèmes, seuls quelques auteurs ont abordé ce problème et on peut noter principalement l'étude de Sharma ([4]) concernant le système Ni (II)-éthylènediamine-histamine-sérine, ainsi que celle de Ramamoorthy et Santappa ([5]) sur les complexes quaternaires des ions UO_2^{2+} avec les acides succinique, thiomalique, itaconique et adipique. Dans ce dernier cas, la méthode de calcul utilisée ([6]) ne présente pas un caractère de généralité suffisant (de nombreuses espèces sont négligées) et ne peut être appliquée que dans quelques cas particuliers.

Nous abordons dans ce travail l'étude du système formé par le nickel (II) et trois aminoacides différents : glycine (A), DL-α-alanine (B) et DL-valine (C). Les déterminations protométriques ont été effectuées en milieu de force ionique 1 M maintenue constante par du perchlorate de sodium « Fluka » puriss, et à la température de 25°C suivant le processus déjà décrit ([7]). La glycine, la DL-α-alanine et la DL-valine étaient des produits

« Merk » p. a. Le perchlorate de nickel était préparé par dissolution d'oxyde de nickel dans de l'acide perchlorique, puis soigneusement recristallisé ([8]).

SYSTÈMES SIMPLES ET SYSTÈMES MIXTES TERNAIRES. — Les 24 constantes d'équilibre relatives à la protonation des trois aminoacides et à la stabilité ionique des complexes métalliques simples et mixtes ternaires ont été déterminées antérieurement ([8]) dans des conditions identiques à celles de cette étude.



Répartition en fonction du pH des complexes formés dans le système nickel-glycine-alanine-valine (rapport 1-2-2-2) : (1) Ni (gly); (2) Ni (val); (3) Ni (ala); (4) Ni (gly) (val); (5) Ni (gly) (ala); (6) Ni $(gly)_2$; (7) Ni (ala) (val); (8) Ni $(val)_2$; (9) Ni $(ala)_2$; (10) Ni $(gly)_3$; (11) Ni $(ala)_3$; (12) Ni $(val)_3$; (13) Ni (gly) $(ala)_2$; (14) Ni $(gly)_2$ (ala); (15) Ni (gly) $(val)_2$; (16) Ni $(gly)_2$ (val); (17) Ni (ala) $(val)_2$; (18) Ni $(ala)_2$ (val); (19) Ni (gly) (ala) (val).

SYSTÈME MIXTE QUATERNAIRE. — Afin de déterminer la constante β_{10111} correspondant à l'espèce quaternaire NiABC nous avons développé et adapté notre programme de calcul ACREF 3 A déjà largement utilisé dans les travaux antérieurs de notre laboratoire sur la chélation mixte ternaire [([8]), ([9]), ([10])]. Rappelons qu'une valeur initiale approchée de β_{10111} peut être estimée par divers moyens [calcul approché, considérations statistiques (11), etc.]. Cette valeur est ensuite affinée en rendant minimale la somme $U = \sum (\bar{q}_{exp} - \bar{q}_{calc})^2$, où q représente le nombre moyen de protons fixé par coordinat :

$$\bar{q} = \sum q\, \beta_{qrst} \frac{m^p\, h^q\, a^r\, b^s\, c^t}{C_A + C_B + C_C}.$$

Les variables *m*, *a*, *b*, *c* sont calculées à partir du système des quatre équations exprimant les concentrations totales C_M, C_A, C_B, C_C des quatre constituants du système. La constante β_{10111} vérifiant la condition « U minimale » est déterminée par la technique du « pit mapping » ([12]), La valeur obtenue permet alors de calculer, en fonction du pH, les concentrations de toutes les espèces $M_p\, H_q\, A_r\, B_s\, C_t$ présentes en solution.

Notre étude potentiométrique, permettant le tracé des courbes $\bar{q} = f(-\log h)$, a été menée sur des solutions contenant l'ion nickel à la concentration de $4{,}95 . 10^{-3}$ M et dans les rapports Ni-A-B-C de 1-2-2-2; 1-4-4-4 et 1-6-6-6. (Rappelons que la valeur approchée

calculée de β_{10111} permet la recherche préalable des meilleurs conditions d'étude, c'est-à-dire la composition des solutions et le domaine de pH pour lesquels la formation de la nouvelle espèce est la plus sensible.) En supposant dans un premier temps l'absence du complexe mixte quaternaire ($\beta_{10111} = 0$), U prend la valeur $1,32.10^{-3}$ pour 75 couples de données expérimentales ($6,9 < pH < 9,7$).

En fin d'affinement nous obtenons $\beta_{10111} = 8,13.10^{13}$ et U prend alors la valeur $4,1.10^{-4}$ (écart inférieur aux erreurs expérimentales) relative aux 75 couples de données. L'espèce mixte quaternaire existe donc pour des pH supérieurs à 6,5 et les courbes de répartition (*fig.*) montrent qu'à pH 10 environ, 12 % du nickel est complexé sous cette forme. La constante de stabilité obtenue est $\log \beta_{10111} = 13,91$.

Il était intéressant de comparer cette valeur à celle de la constante statistique (c'est-à-dire en supposant l'équivalence des sites de fixation du métal et des coordinats) calculée d'après l'équation suivante ([11]) :

$$\log \beta_{10111\,(\text{calc})} = \frac{1}{3}(\log \beta_{10300} + \log \beta_{10030} + \log \beta_{10003}) + \log 6.$$

En effet la plupart des études sur la chélation mixte ternaire montrent que la valeur $\Delta_{11} = \log \beta_{1011(\text{exp})} - \log \beta_{1011(\text{calc})}$ est généralement positive indiquant que l'effet entropique ou statistique rend partiellement compte du renforcement de stabilité observé [([8]), ([13])]. D'autres facteurs (intra ou extra-moléculaires) doivent être alors considérés pour expliquer cette stabilisation ([13]). Pour le système quaternaire envisagé dans cette étude on a

$$\log \beta_{10111\,(\text{calc})} = 13,90 \qquad \text{et} \qquad \Delta_{111} = 13,91 - 13,90 = 0,01,$$

valeur non significativement différente de 0. Le renforcement de stabilité semble donc être entièrement dû à l'effet statistique alors que dans le cas des complexes mixtes ternaires on observe toujours $\Delta_{rs} > 0$. Il est curieux de noter que la même conclusion peut être tirée de l'étude de Sharma ([4]) pour le système Ni (II)-éthylènediamine-histamine-sérine où

$$\Delta_{111} = \log \beta_{10111\,(\text{exp})} - \log \beta_{10111\,(\text{calc})} = 15,25 - 15,23 = 0,02.$$

Cette observation n'est peut être qu'une coïncidence compte tenu des erreurs commises sur les valeurs estimées des constantes et bien entendu d'autres déterminations expérimentales sur des systèmes quaternaires seraient nécessaires pour conclure de façon plus sûre que sur deux exemples seulement.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

([1]) A. S. MILDVAN et M. COHN, *Advan. Enzymol.*, 33, 1970, p. 1.
([2]) C. R. JEJURKAR et P. K. BHATTACHARYA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 2100.
([3]) R.-P. MARTIN et R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1600.
([4]) V. S. SHARMA, *Symposium on the metal ions in aqueous environment*, American Chemical Society, New-York, 1969.
([5]) S. RAMAMOORTHY et M. SANTAPPA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 1775.
([6]) S. RAMAMOORTHY et M. SANTAPPA, *Indian J. Chem.*, 9, 1971, p. 381.
([7]) M. MORIN, M. R. PÂRIS et J. P. SCHARFF, *Anal. Chim. Acta*, 57, 1971, p. 123.
([8]) M. MORIN et J. P. SCHARFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2198.

([9]) M. Morin et J. P. Scharff, *Anal. Chim. Acta*, 66, 1973, p. 113.

([10]) R.-P. Martin et M. Blanc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1866; R.-P. Martin et L. Mosoni, *Ibid.*, 1970, p. 2917; H. C. Freeman et R.-P. Martin, *J. Biol. Chem.*, 244, 1969, p. 4823; R.-P. Martin, L. Mosoni et B. Sarkar, *Ibid.*, 246, 1971, p. 5944.

([11]) V. S. Sharma et J. Schubert, *J. Chem. Educ.*, 46, 1969, p. 506.

([12]) D. Dyrssen, N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 694.

([13]) R.-P. Martin, M. M. Petit-Ramel et J. P. Scharff, *Metal Ions in Biological Systems*, Ed. H. Sigel, M. Dekker, New-York, 1973.

U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Chaire de Chimie minérale,
Université Claude Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du bromure d'éthylmagnésium et du diéthylmagnésium par le triiodure de potassium dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), exempt de peroxyde.* Note (*) de M. **Jean-Yves Gal**, Mme **Odile Martinat-Perrier** et M. **Théophile Yvernault**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir montré que l'instabilité des solutions d'iode dans le HMPT impose l'utilisation de solutions titrées de KI_3, nous indiquons dans quelles conditions il est possible d'oxyder quantitativement les deux organomagnésiens étudiés.

Le dosage des composés organomagnésiens par oxydation par l'iode est une méthode qui a fait l'objet de nombreux travaux déjà anciens [([1]) à ([6])] et qui a été peu utilisée depuis, par suite de son manque de précision et de sa technique délicate par rapport aux méthodes de Gilman ([6]) ou de Watson ([7]). Cependant nous avons été conduits à l'adapter aux solutions diluées d'organomagnésiens dans le HMPT (concentrations de l'ordre de 5.10^{-2} mole.kg^{-1}) car dans ces conditions les deux autres méthodes ne nous ont pas donné des résultats suffisamment précis ([8]).

1. COMPORTEMENT DES SOLUTIONS D'IODE DANS LE HMPT. — Le comportement des solutions d'iode dans le HMPT a fait l'objet d'une étude de Parker et coll. ([9]) qui ayant conclu à tort à leur stabilité en ont déduit l'existence de l'équilibre de formation de I_5^- et non de I_3^-. En fait, tout comme avec l'acétone ([10]), le diméthylsulfoxyde ([11]) ou le nitrométhane ([12]), l'iode réagit avec le HMPT.

Très rapidement les solutions d'iode dans le HMPT se transforment en solutions de HI_3, l'ion I_3^- étant lui-même incapable d'oxyder le solvant ([8]). De plus, dans le cas du HMPT, le dérivé iodé formé réagit avec l'eau résiduelle et l'on peut écrire le bilan suivant :

$$\text{OP}-\text{N}-\text{CH}_3+3\text{I}_2+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OP}-\text{NH}+\text{HCHO}+2\text{HI}_3.$$

A 20°C pour une solution d'iode de concentration initiale 0,1 M en présence de 300 mg d'eau par litre, le temps de demi-réaction est seulement de 2 h. Cela indique clairement qu'il est impossible de conserver des solutions titrées d'iode dans le HMPT.

D'autre part, le fait que la composition de ces solutions tende finalement vers la formation de HI_3 montre que les conclusions de Parker ([9]) sont erronées et que dans le HMPT on a bien l'équilibre

$$I_2+I^- \rightleftarrows I_3^-.$$

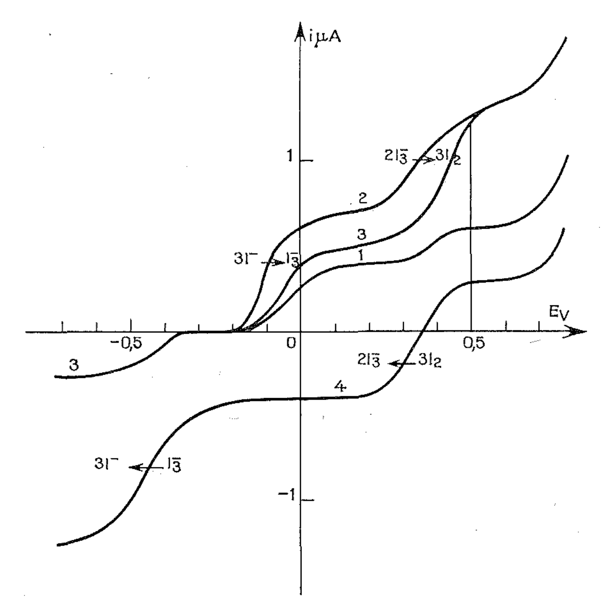
L'étude électrochimique de cet équilibre est qualitativement possible. Sur la figure nous avons reporté des courbes intensité-potentiel établies à 25°C à l'électrode tournante de platine platiné en présence de Bu_4NClO_4 0,1 M ([17]) (afin d'obtenir des résultats reproductibles, les électrodes subissent un prétraitement à + 1,15 V par rapport à l'électrode de référence $Ag/Ag^+ 10^{-2}$ M utilisée).

a. Oxydation de I^-. — On observe bien deux vagues qui correspondent aux deux réactions

$$\text{(I)} \qquad 6\,I^- \leftrightarrows 2\,I_3^- + 4\,\bar{e},$$

$$\text{(II)} \qquad 2\,I_3^- \rightleftarrows 3\,I_2 + 2\,\bar{e}.$$

Les hauteurs sont bien proportionnelles à la concentration en I^- et à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ([14]). Si l'on ajoute une quantité d'iode inférieure à la quantité équivalente d'iodure se trouvant en solution, on observe la diminution de



Étude à l'électrode tournante de platine platiné du système $I^-/I_3^-/I_2$.

(1) I^- : 0,84.10⁻³ M; (2) I^-: 1,48.10⁻³ M; (3) I^- : 1,48.10⁻³ M + I_2 : 0,42.10⁻³ M;

(4) (I_2) = 2.10⁻³ M (échelle 0,2 en réduction).

la hauteur de la vague d'oxydation de I^-, le courant total à +0,5 V étant peu modifié. En réduction apparaît la vague de réduction de I_3^-.

b. Réduction de l'iode. — En dissolvant de l'iode dans une solution de Bu_4NClO_4 0,1 M déjà placée dans la cellule de mesure, on observe bien les deux vagues de réduction correspondant aux équations (I) et (II). Mais la réduction chimique de l'iode étant appréciable dès sa dissolution, la vague d'oxydation de I_3^- apparaît aussi. De la position relative de ces vagues on peut conclure que le système I_3^-/I_2 est assez rapide.

Il n'est pas possible d'en déterminer son potentiel normal, tant les solutions évoluent rapidement. Cependant on peut indiquer un potentiel d'équilibre de +0,33 V pour une solution équimoléculaire d'iode et de I_3^- de concentration 10^{-2} M.

c. Oxydation et réduction de I_3^-. — Le système est peu rapide. La hauteur de la vague en réduction est toujours très inférieure au double de celle de la vague en oxydation, sans que nous ayons pu expliquer cette anomalie. Nous avons préparé des solutions équimoléculaires de I^- et de I_3^- afin de déterminer le potentiel normal du système I^-/I_3^-. Les résultats sont médiocres et dépendent trop largement de la qualité du platinage de l'électrode pour qu'on puisse en tirer profit. Pour une concentration de l'ordre de 10^{-2} M le potentiel d'équilibre est compris entre −0,17 et −0,12 V. D'après ces potentiels le pK de dissociation ([15]) de I_3^- dans le HMPT serait très approximativement de l'ordre de 6.

2. Dosage des solutions de ETMgBr et de ET_2Mg. — Les résultats précédents nous ayant montré qu'il était possible d'envisager la préparation de solutions stables de KI_3 dans le HMPT, il nous a alors fallu vérifier que ces solutions étaient bien susceptibles d'oxyder les composés organomagnésiens, au même titre que l'iode compte tenu de l'écart de près de 0,5 V entre les potentiels normaux des systèmes I_3^-/I_2 et I^-/I_3^-.

La préparation des solutions de EtMgBr et Et_2Mg sera publiée ultérieurement ([8]).

Nous avons opéré en ajoutant assez rapidement les échantillons à doser à un excès de 20 à 30 % de la solution titrée de KI_3; après 10 mn d'agitation, l'excès de I_3^- est dosé classiquement par le thiosulfate de sodium après dilution dans l'eau.

Il ressort que les réactions sont bien quantitatives et que l'on peut écrire :

$$\mathrm{Et\,Mg\,Br + KI_3 \rightarrow Et\,I + Mg\,Br\,I + KI,}$$

$$\mathrm{Et_2\,Mg + 2\,KI_3 \rightarrow 2\,Et\,I + Mg\,I_2 + 2\,KI.}$$

Le tableau permet d'apprécier la reproductibilité des résultats.

Tableau

	Concentration (mole.kg⁻¹)	Reproductibilité R %
EtMgBr	$1,20.10^{-1}$	2
Et_2Mg	3,33 »	3
Et_2Mg	1,74 »	0,9
Et_2Mg	0,54 »	4,2

R % représente l'écart relatif entre deux déterminations.

Il faut convenir que la méthode est délicate à employer et qu'elle nécessite d'effectuer une correction sur la teneur en eau de la solution de KI_3, celle-ci ne pouvant elle-même être rigoureuse puisque la méthode de Karl Fisher permet seulement de doser l'eau dans le solvant (de l'ordre de 50 mg/l) avant l'addition de l'iode. En dépit de cette dernière difficulté, c'est cependant la méthode qui nous a donné les meilleurs résultats aux faibles concentrations, si l'on écarte l'éventualité de travailler sous vide afin d'utiliser les méthodes spectrophotométriques ([16]).

En conclusion, les solutions d'iode ne sont pas stables dans le HMPT, mais il est possible de préparer des solutions de KI_3 susceptibles d'oxyder quantitativement des solutions de EtMgBr et de Et_2Mg dans le but d'en effectuer les dosages.

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(1) BOUDROUX, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 1350; *J. Chem.*, 84, n° 1, 1903, p. 221.
(2) JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 213; *Chem. Abst.*, 6, 1912, p. 2740.
(3) LEROIDE, *Ann. Chem.*, (9), 16, 1921, p. 354.
(4) DATTA et MITTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, p. 287.
(5) M. S. KHARASH et O. REINMUTH, *Grignard reaction of non metallic substances*, Prentice Hall, New-York. 1954, p. 50.
(6) H. GILMAN, P. D. WILKINSON, W. P. FISHER et C. H. MEYERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 150.
(7) S. C. WATSON et J. F. EASTHAM, *J. Org. Chem.*, 9, 1967, p. 165.
(8) O. PERRIER, *Thèse 3e cycle*, Poitiers, 1972.
(9) R. ALEXANDER, E. C. F. KO, Y. C. MAC et A. J. PARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
(10) H. A. BENESI et J. M. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2273.
(11) Mme J. COURTOT-COUPEZ, C. MADEC, M. LE DEMEZET, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1856.
(12) Mlle S. TRIBALAT et M. GRALL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 83.
(13) J.-Y. GAL et T. YVERNAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2770.
(14) V. G. LEVICH, *Physicochemicals Hydrodynamics*, Prentice Hall, New-York, 1962.
(15) J. DESBARRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 502.
(16) M. FONTANILLE et G. TERSAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2066.
(17) La description du matériel utilisé a été effectuée dans un Mémoire précédent (13).

Laboratoire
de Chimie générale et analytique,
U. E. R. Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87300 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Antiferromagnétisme dans deux antimoniates de structure trirutile.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Turbil** et **Jean-Claude Bernier**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de la susceptibilité magnétique entre 4 et 1 000 K montre que les deux composés $CoSb_2O_6$ et $NiSb_2O_6$ sont antiferromagnétiques avec des points de Néel situés respectivement à 40 et 36 K.

Les structures des oxydes trirutiles de formules $MeTa_2O_6$ et $MeSb_2O_6$ [(1) à (4)] sont assez bien connues depuis les travaux de Brandt et Keller. Par contre, leurs propriétés magnétiques ont été moins étudiées. Si les résultats de Takano et coll (5) et de Bernier (6) ont montré que tous les tantalates des métaux « bivalents » étaient antiferromagnétiques avec des points de Néel situés tous au-dessous de 30 K, aucun résultat similaire n'a été observé à notre connaissance sur les antimoniates. Cependant l'analogie structurale évidente entre ces deux types d'oxydes permet de supposer que de mêmes interactions à longue distance entre atomes porteurs peuvent s'y développer et engendrer un ordre de type antiferromagnétique aux basses températures. Ce sont les résultats obtenus sur $CoSb_2O_6$ et $NiSb_2O_6$ qui font l'objet de cette Note.

Ces deux oxydes mixtes ont été préparés à l'air par réaction et diffusion à l'état solide des mélanges d'oxyde Sb_2O_5 (99,9) et de carbonates hydratés de cobalt et de nickel (U. C. B.) dosés préalablement :

$$Sb_2O_5+\alpha[n\,MeCO_3,\ m\,Me(OH)_2] \rightarrow MeSb_2O_6+\alpha\,n\,CO_2+\alpha\,m\,H_2O$$

$$(Me = Co \text{ ou } Ni).$$

Le coefficient α est calculé en fonction des dosages de façon à obtenir les oxydes $MeSb_2O_6$ stœchiométriques. La possibilité de réduction de Sb^V ou de volatilisation d'oxyde d'antimoine avant sa réaction et sa stabilisation dans la structure trirutile nous a fait adopter un processus de recuits progressifs à l'air, de 15 h chacun et aux températures respectives de 440, 650, 800 et enfin 1 050°. Une autre méthode de préparation consiste à faire réagir directement à 1 000° l'oxyde Sb_2O_3, et non Sb_2O_5, avec le carbonate hydraté durant 60 h environ. Les deux préparations conduisent aux mêmes résultats. Les recuits se font en nacelles de platine et le contrôle de stœchiométrie s'effectue par pesées précises entre chaque recuit.

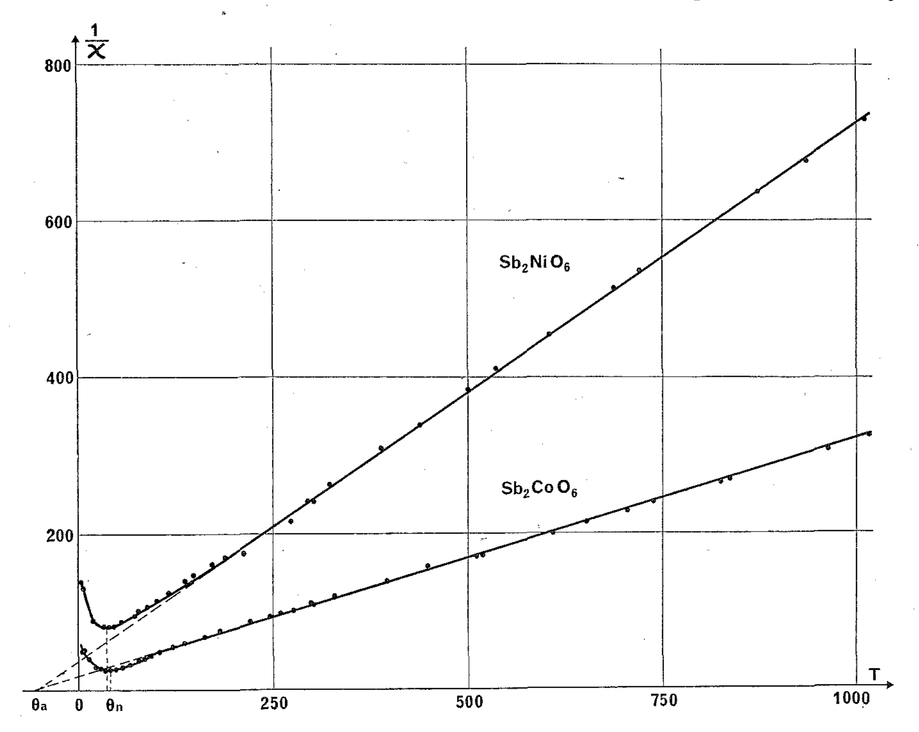
TABLEAU I

Oxyde	*a*	*c*
$NiSb_2O_6$	4,642 Å	9,225 Å
$CoSb_2O_6$	4,654	9,285
Distances Me^{II}—Me^{II} les plus courtes		
Ni—Ni	4,642 Å	5,667–6,565 Å
Co—Co	4,654	5,690–6,582
	(dans le plan OOZ)	(entre 2 plans OOZ)

Les deux phases obtenues présentent bien la structure trirutile et leurs caractéristiques cristallines mesurées sont en accord avec les données de la bibliographie (tableau I).

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des phases pures ne présentant sur les diagrammes de rayons X aucune autre raie que celles de la structure trirutile. Une balance à suspension horizontale (7) a permis des mesures de susceptibilité à température élevée, alors qu'aux basses températures c'est un magnétomètre vibrant type Foner (8) qui a été utilisé avec un champ moyen de 17 700 Oe.

Ces deux oxydes sont paramagnétiques à température ordinaire. La correction de diamagnétisme a été de $\chi_D = -70.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S., valeur proche de celle déjà



appliquée aux tantalates (6). Entre 200 et 1 200 K, la loi de variation de χ^{-1} en fonction de la température est assez bien représentée par une loi de Curie-Weiss. De légers écarts à haute température peuvent laisser penser à l'existence d'un faible paramagnétisme constant dû à l'effet Zeeman du second ordre, surtout en ce qui concerne le nickel. Au-dessous de 200 K, les valeurs expérimentales s'écartent d'une variation linéaire de type Curie-Weiss, la susceptibilité passe par un maximum qui présente les caractéristiques d'un point de Néel antiferromagnétique. Sur la figure, sont données les variations de χ^{-1} en fonction de la température T qui permettent de calculer le point de Néel θ_N, la constante de Curie C, la température de Curie extrapolée θ_a (tableau II).

TABLEAU II

Composé	θ_N (K)	$\chi_{\theta N}$ (10^{-6})	θ_a (K)	C	μ_{eff}
$NiSb_2O_6$	36 ± 2	12 450	— 50	1,44	3,34
$CoSb_2O_6$	40 ± 2	38 000	— 50	3,30	5,10

Dans $CoSb_2O_6$ le cobalt est à l'état « bivalent » Co^{2+}, en coordinence octaédrique, et son état fondamental est ^4T1g. Le moment théorique a été calculé à l'aide de la formule de Figgis (9), en adoptant une constante de couplage $\lambda_{Co^{2+}} \simeq 500\ cm^{-1}$ et un paramètre $A = 1,5$ (9) : il vaut $\mu_{th_B} = 5,10\ \mu_B$ au-dessus de 300 K, valeur en accord avec celle du moment expérimental.

Pour le nickel en coordinence octaédrique dans $NiSb_2O_6$, le niveau fondamental est un niveau $^3A\,2g$ qui n'est pas séparé par le couplage spin-orbite. Cependant, le moment orbital n'est pas complètement bloqué et la valeur du moment peut être plus élevée que celle du seul moment de spin. En effet on peut écrire pour un niveau $A\,2g$,

$$\mu_{eff} = \left(1 - \frac{4\lambda}{10\,Dq}\right)\sqrt{S(S+1)}$$

qui donne, avec les valeurs généralement admises pour λ et $10\,Dq$, $\mu_{eff} \simeq 3,23\ \mu_B$, valeur assez proche de la valeur expérimentale (3,34). Une mesure plus précise pouvant mettre en évidence un paramagnétisme indépendant de la température de la forme $8\,N\,\mu_B^2/10\,Dq$ permettrait de déterminer la valeur plus exacte de μ_{eff}, qui devrait théoriquement correspondre à $g \simeq 2,25$.

Les valeurs des températures de Néel et des températures de Curie extrapolées montrent que les interactions entre cations porteurs de moments sont tout à fait comparables à celles qui doivent exister dans les tantalates trirutiles. Notons que malgré les très grandes distances Métal-Métal (tableau I) il semble y avoir des interactions d'échanges suffisamment fortes pour donner à ces oxydes des propriétés antiferromagnétiques qui sont probablement dues à des interactions de superéchange classiques par l'intermédiaire des oxygènes de la maille, ou peut-être éventuellement par les cations non porteurs tels Sb^{5+} comme l'ont suggéré certains auteurs (10).

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) K. Brandt, *Archiv f. Chem. Miner. Geol.*, B. O., 17 A, n° 95, 1942.
(2) G. Keller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 3, 1962, p. 8.
(3) C. Brian, B. Mason et Vitaliano, *J. Amer. Mineral.*, 35, n° 1, 1962, p. 53.
(4) Byström, B. Hock et B. Mason, *Arkiv Kemi. Mineral. Geol.*, 15 B, n° 4.
(5) M. Takano et T. Takada, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 449.
(6) J. C. Bernier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1166.
(7) J. C. Bernier, *Thèse*, Paris, 1965.
(8) S. Foner, *Rev. Sc. Instr.*, 30, 1959, p. 548.
(9) Figgis, *Introduction to ligand fields*, Interscience Publishers, 1966.
(10) G. Blasse, *Philips Res. Repts*, 20, 1965, p. 327-336.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Université Paris XI,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative de quelques malonates et hydrogéno-malonates de métaux de la série magnésienne.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy**, MM. **Jean Perrotey** et **Jan Willem Visser**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude comparative a porté sur la détermination des systèmes cristallins et les modalités de la thermolyse de divers malonates neutres : $M_{II}CH_2(COO)_2$, $2H_2O$ où M_{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Zn et acides $M_{II}(COOH—CH_2—COO)_2$, $2H_2O$ où M_{II} = Mg, Co, Ni, Zn.

Les sels précités, dont quelques-uns étaient connus [(1) à (4)], ont été préparés et analysés suivant des modalités qui sont précisées par ailleurs, de même que les valeurs des équidistances réticulaires trouvées expérimentalement et calculées d'après les déterminations suivantes (5) :

M_{II}			Paramètres				Densités			
			a_0	b_0	c_0	β	calc.	exp.	Z	G. S.
$M_{II}C_3H_2O_4$, $2H_2O$	Mg	orthorhombique.	8,153	9,407	7,253	90,00	1,94	1,92	4	P*mab*
	Mn	» .	8,334	9,611	7,367	90,00	2,17	2,17	4	P*mab*
	Zn	monoclinique...	11,059	7,411	7,294	95,32	2,27	2,29	4	I_2/m
	Co	» ...	10,990	7,416	7,314	95,03	2,20	2,17	4	I_2/m
	Ni	» ...	10,884	7,377	7,223	94,58	2,26	2,26	4	I_2/m
$M_{II}C_6H_6O_8$, $2H_2O$	Zn	orthorhombique.	9,732	11,254	4,928	90,00	1,89	1,89	2	P*bam*
	Ni	» .	9,762	11,047	4,921	90,00	1,88	1,89	2	$Pb2_12$
	Mg	monoclinique...	9,640	11,314	4,940	90,33	1,64	1,66	2	$P2_1/a$
	Co	» ...	9,672	11,259	4,928	90,36	1,86	1,86	2	$P2_1/a$

La thermolyse de ces composés a été étudiée à température ascendante à raison de 300°C/h, de 25 à 700°C, sous courant d'azote ou d'oxygène, par analyses thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD), effectuées à l'aide d'une thermobalance « Adamel » sur 0,2 g de substance et d'un appareillage « Setaram » à partir de 0,1 g.

Les enregistrements graphiques, relatifs aux malonates d'une part et aux hydrogéno-malonates d'autre part, ont même allure, comme le montrent, en particulier, les figures reproduisant les courbes obtenues sous N_2, ce qui a permis de grouper les principaux résultats dans les tableaux I et II.

Les courbes accusent dans tous les cas, deux étapes principales : la formation du malonate anhydre $M_{II}CH_2(COO)_2$ et sa pyrolyse.

La thermolyse débute à température moins élevée pour les hydrogéno-malonates que pour les sels neutres. Les courbes d'ATG dont les pentes indiquent d'abord une décomposition rapide, s'incurvent ensuite en marquant la formation des sels anhydres par des pseudo-paliers se réduisant le plus souvent à des points d'inflexion.

Aux niveaux de ces derniers, marqués sur les courbes par des traits verticaux, les pertes de poids sont du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques correspondant à la formation des anhydres; les écarts proviennent du fait que les sels commencent à se décomposer avant que leur formation ne soit achevée. Les examens aux rayons X montrent qu'à ces températures, après refroidissement, les échantillons prélevés sont amorphes, à l'exception de ceux de cobalt et de zinc obtenus en atmosphère d'oxygène.

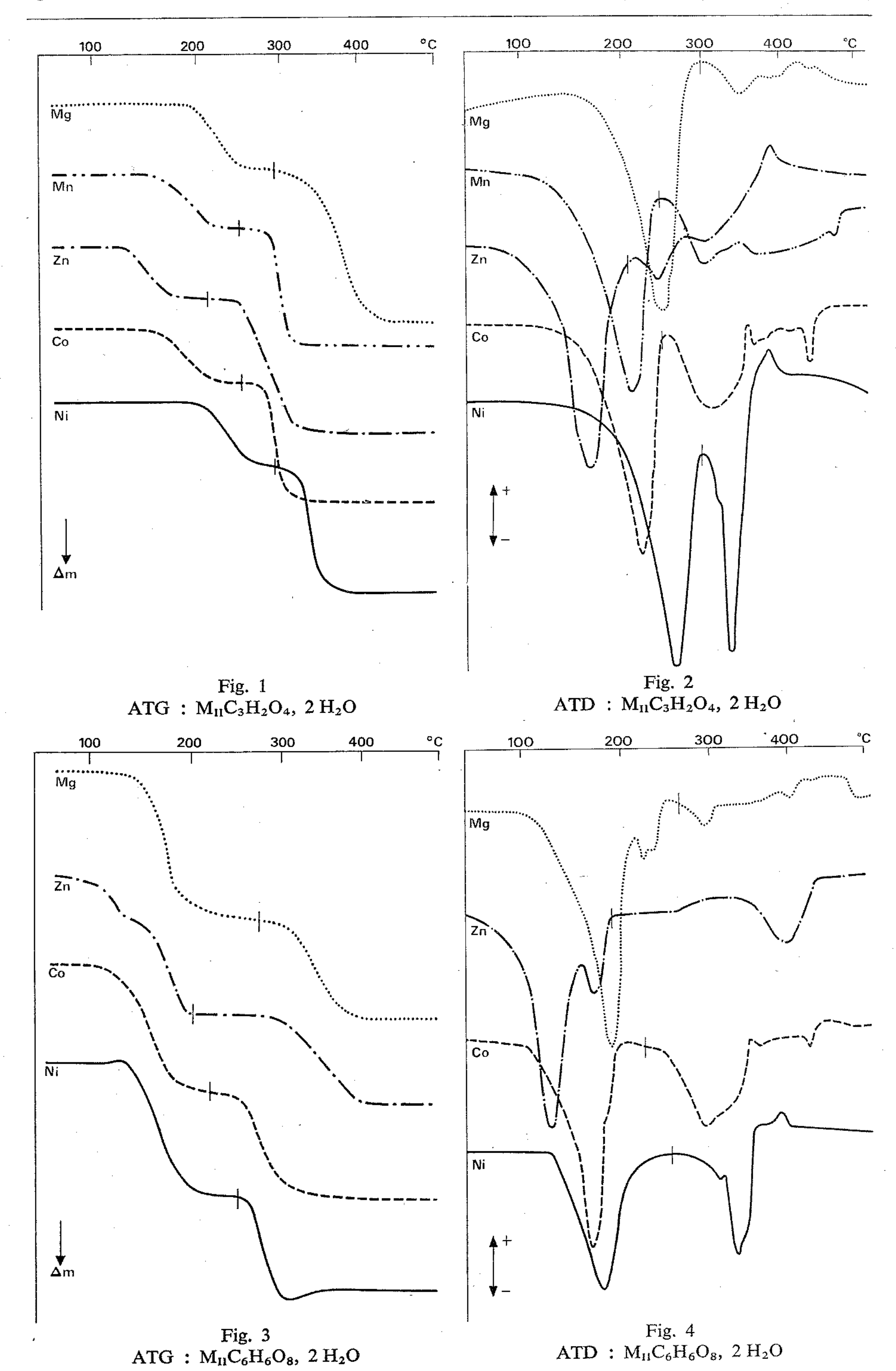


Fig. 1
ATG : $M_{II}C_3H_2O_4$, 2 H_2O

Fig. 2
ATD : $M_{II}C_3H_2O_4$, 2 H_2O

Fig. 3
ATG : $M_{II}C_6H_6O_8$, 2 H_2O

Fig. 4
ATD : $M_{II}C_6H_6O_8$, 2 H_2O

TABLEAU I

M_{II}	Mg		Mn		Zn		Co		Ni	
Atmosphère	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
Déshydratation :										
Début (ATG) (°C)	190	185	155	155	130	130	165	165	175	203
Pic endo. maximum (°C)	260	265	220	225	175	175	235	235	275	275
Pic endo. fin	295	305	255	255	230	215	265	260	310	300
Fin (ATG) (°C)	295	310	255	235	220	225	255	250	290	275
Perte trouvée (%)	22,7	22,2	17,4	17,1	16,3	17,7	17,3	17,1	19,4	18,8
» théorique (%)	22,2	22,2	18,7	18,7	17,7	17,7	18,3	18,3	18,3	18,3
Décomposition de l'anhydre :										
Maximum endo. (°C)	350	–	310	–	255	–	320	–	340	–
Pic exo. maximum (°C)	–	380	–	275	–	300	–	275	–	305
Pic exo. fin (°C)	–	395	–	295	–	315	–	300	–	320
Fin (ATG) (°C)	530	375	350	290	440	320	430	310	400	320
Rayons X à 700°C	MgO	MgO	MnO	Mn_2O_3	ZnO	ZnO	Co	Co_3O_4	Ni	NiO + Ni
Perte trouvée à 700°C	70,7	74,4	57,9	58,9	57,3	59,4	69,7	58,8	70,0	66,6
» théorique	75,2	75,2	63,2	59,1	60,0	60,0	70,1	59,2	70,2	–

TABLEAU II

M_{II}	Mg		Zn		Co		Ni	
Atmosphère	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2
Formation de l'anhydre :								
Début (ATG) (°C)	140	140	80	80	120	120	145	145
Pic endo. maximum (°C)	190	190	130	135	170	160	180	185
Pic endo. fin (°C)	260	255	195	200	200	200	245	250
Fin (ATG) (°C)	275	270	195	200	230	230	250	250
Perte trouvée (%)	47,8	48,8	44,2	45,4	38,8	38,4	42,3	42,3
» théorique (%)	52,6	52,6	45,5	45,5	46,5	46,5	46,6	46,6
Décomposition de l'anhydre :								
Maximum endo. (°C)	305	–	400	–	305	–	330	–
Pic exo. début (°C)	–	260	–	275	–	235	–	250
Pic exo. maximum (°C)	–	310	–	320	–	260	–	275
Pic exo. fin (°C)	–	335	–	335	–	270	–	290
Fin (ATG) (°C)	550	380	440	375	465	310	395	300
Rayons X à 700°C	MgO	MgO	ZnO	ZnO	Coβ	Co_3O_4	Ni	NiO
Perte trouvée à 700°C	81,4	83,4	72,0	73,2	79,8	73,0	78,1	73,8
» théorique	84,9	84,9	73,5	73,5	80,4	73,3	80,5	75,2

Seul le malonate anhydre de zinc est bien défini; obtenu à partir de l'hydrogénomalonate sous oxygène de 200 à 295°C, il présente un palier de composition fixe répondant exactement à la formule $ZnCH_2(COO)_2$ et un radiogramme caractérisé par les équidistances suivantes :

5,33 f; 4,78 m; 4,55 F; 4,36 FF; 3,905 f; 3,561 m; 3,375 F; 3,295 ff; 3,224 f; 3,087 fff; 2,758 fff; 2,713 fff; 2,668 fff; 2,551 m; 2,422 fff; 2,389 ff; 2,336 m; 2,272 fff; 2,250 m; 2,182 m; 2,100 ff; 2,061 f; 2,037 fff; 2,020 f; 1,986 f; 1,965 ff; 1,953 fff; 1,936 ff; 1,900 fff; 1,818 fff; 1,807 fff; 1,779 fff 1,740 ff; 1,733 fff.

Les analyses thermodifférentielles montrent que la formation des sels anhydres, endothermique, est particulièrement complexe, les départs d'eau et d'acide malonique ne sont pas simultanés.

La pyrolyse des sels anhydres se manifeste, en ATG par des branches de courbes à pente accentuée; les vitesses de décomposition sont plus grandes sous courant d'oxygène qu'en atmosphère inerte et les paliers finaux sont atteints plus rapidement.

Sous courant d'azote, les décompositions présentent des effets endothermiques mal résolus sauf dans le cas du nickel où l'on retrouve pour le malonate le pic antérieurement observé à 300°C dans d'autres conditions ([3]). En atmosphère oxydante, les effets endothermiques sont masqués par des réactions exothermiques décelées par des pics très importants dus à l'oxydation rapide des produits de décomposition des anions ([4]).

En fin de pyrolyse, à 700°C sous azote, les examens aux rayons X révèlent, selon les cas, les oxydes MgO, ZnO, MnO, les métaux Ni et Co β. La transformation de ce dernier à partir du cobalt α hexagonal est marquée par un pic endothermique très net à 440°C. Sous courant d'oxygène, certains résidus sont plus oxydés, on obtient Mn_2O_3, cubique, NiO et Co_3O_4. Les pertes de poids % sont, en première approximation, en accord avec la nature des résidus. Les écarts sont dus à des substances carbonnées présentes en faibles quantités, ce qui a été établi antérieurement dans le cas du nickel ([2]) et qui est décelé, en particulier, par la coloration noire des oxydes MgO, ZnO et MnO obtenus sous atmosphère d'azote.

Les malonates et les hydrogéno-malonates dihydratés étudiés offrent donc des propriétés structurales et thermiques analogues. Ils sont orthorhombiques ou monocliniques avec des angles β voisins de 90°. Leur thermolyse débute par la formation endothermique de malonates anhydres, généralement instables, dont la décomposition diffère, selon que l'atmosphère est inerte ou oxydante, par l'inversion des effets thermiques principaux et la nature des résidus de pyrolyse.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) B. Finkelstein, *Justus Liebig Ann.*, 133, 1865, p. 338.
(2) J. Plocquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, M, 1951, p. 757.
(3) R. Lafont, G. Perinet et Le Van My, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 474; 271, série C, 1970, p. 69.
(4) K. A. Jones, R. J. Acheson, B. R. Wheeler et A. K. Galwey, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1887.
(5) L. Walter-Lévy, J. Perrotey et J. W. Visser, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9, 1973, p. 2596.

Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences,
esplanade de la Paix,
14000 *Caen;*
U. E. R. Sciences et Techniques,
B. P. n° 4006,
76077 *Le Havre-Cedex,*
Institut de Physique appliquée TNO-TH,
Stieltjesweg, Delft,
Pays-Bas.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux sulfates de glycine et d'ion monovalent.* Note (*) de MM. **Serge Vilminot** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouveaux composés de formules $NH_4Glyc.SO_4$ et $KGlyc.SO_4$ (avec Glyc. = ion glycinium = $NH_3CH_2COOH^+$) ont été isolés. Ils cristallisent dans le système monoclinique mais ne sont pas isotypes. Leurs caractéristiques cristallographiques sont précisées ainsi que leur température de début de décomposition.

Le principe de la préparation du sulfate d'ammonium et de glycine $NH_4Glyc.SO_4$ ou du sulfate de potassium et de glycine, $KGlyc.SO_4$ (avec Glyc. = ion glycinium = $NH_3CH_2COOH^+$) consiste à mélanger en solution aqueuse des quantités équimoléculaires de sulfate d'ammonium (ou potassium) et de sulfate de diglycine. Ce dernier sel, non isolé à l'état solide, est obtenu par action de l'acide sulfurique dilué sur la glycine selon la réaction

$$2\,NH_2CH_2COOH+H_2SO_4 \rightarrow (NH_3CH_2COOH)_2SO_4.$$

La solution, évaporée à température ambiante, conduit à la formation des sels doubles $NH_4Glyc.SO_4$ et $KGlyc.SO_4$ dont l'analyse chimique (N, C, H) confirme les formules (tableau I).

TABLEAU I

Dosages des éléments N, C *et* H

		N	C	H
$NH_4Glyc.SO_4$	% expérimental........	14,87	12,58	5,46
	% théorique...........	14,80	12,70	5,30
$KGlyc.SO_4$	% expérimental........	6,70	11,57	–
	% théorique...........	6,65	11,40	–

Les cristaux obtenus sont transparents. Ils ont une forme parallélépipédique et présentent de nombreuses troncatures. Leur étude cristallographique par les techniques du cristal tournant et de la chambre de Weissenberg nous a permis de préciser le système cristallin,

TABLEAU II

Constantes cristallographiques

$NH_4Glyc.SO_4$		$KGlyc.SO_4$	
a	$= 8,262 \pm 0,007$ Å	a	$= 5,272 \pm 0,006$ Å
b	$= 10,073 \pm 0,008$ Å	b	$= 15,377 \pm 0,010$ Å
c	$= 8,632 \pm 0,008$ Å	c	$= 8,635 \pm 0,008$ Å
β	$= 92,66 \pm 0,06°$	β	$= 94,47 \pm 0,06°$
V	$= 717,6$ Å^3	V	$= 697,8$ Å^3
Z	$= 4$	Z	$= 4$
d_{mes}	$= 1,73$ g/cm^3	d_{mes}	$= 2,06$ g/cm^3
d_{calc}	$= 1,749$ g/cm^3	d_{calc}	$= 2,006$ g/cm^3

TABLEAU III

Indexation du diffractogramme de $NH_4Glyc.SO_4$

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_r
0 1 1	6,5506	6,5629	5
1 1 0	6,3840	6,4022	5
$\bar{1}$ 1 1	5,2213	5,2233	10
1 1 1	5,0448	5,0461	80
0 2 0	5,0366		
0 2 1	4,3490	4,3496	10
0 0 2	4,3113	4,3161	10
2 0 0	4,1265	4,1257	15
0 1 2	3,9635	3,9655	3
$\bar{1}$ 2 1	3,8853	3,8901	5
2 1 0	3,8185	3,8176	2
$\bar{1}$ 1 2	3,6339	3,6302	2
$\bar{2}$ 1 1	3,5484	3,5475	45
1 1 2	3,5148	3,5158	10
2 1 1	3,4372	3,4370	100
0 2 2	3,2752	3,2780	25
2 2 0	3,1920	3,1917	15
0 3 1	3,1289	3,1291	45
1 3 0	3,1102	3,1120	5
$\bar{1}$ 2 2	3,0818	3,0784	10
$\bar{2}$ 0 2	3,0527	3,0557	3
$\bar{2}$ 2 1	3,0291	3,0293	2
1 2 2	3,0081	3,0093	10
$\bar{1}$ 3 1	2,9422	2,9425	3
2 0 2	2,9142	2,9134	10
3 0 0	2,7510	2,7492	2
$\bar{1}$ 1 3	2,6568	2,6542	10
2 3 0	2,6045	5,6030	20
$\bar{3}$ 1 1	2,5690	2,5700	10
$\bar{2}$ 3 1	2,5137	2,5114	35
3 1 1	2,5050	2,5047	25
1 3 2	2,5017	2,5006	60
0 4 1	2,4173	2,4174	15
$\bar{1}$ 2 3	2,4166		
1 4 0	2,4087	2,4093	30
1 2 3	2,3631	2,3634	5
$\bar{2}$ 1 3	2,3453	2,3445	5
$\bar{3}$ 1 2	2,3066	2,3040	5
0 3 3	2,1835	2,1821	5
$\bar{2}$ 2 3	2,1751	2,1745	10

le groupe d'espace et les valeurs approchées des paramètres de maille. Dans les deux cas l'étude des clichés de Weissenberg conduit aux observations suivantes :

— existence de deux axes de symétrie perpendiculaires sur la strate 0;

— existence d'un seul axe de symétrie sur les strates suivantes avec déplacement du centre.

TABLEAU IV

Indexation du diffractogramme de KGlyc.SO_4

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_r
0 2 0	7,6886	7,688	10
0 2 1	5,7344	5,738	15
1 0 0	5,2559	5,248	2
1 1 0	4,9734	4,973	5
$\bar{1}$ 1 1	4,4511	4,451	20
1 2 0	4,3390	4,339	5
0 0 2	4,3042	4,308	10
0 4 0	3,8443	3,845	5
0 2 2	3,7557	3,756	2
1 3 0	3,6696	3,667	10
0 4 1	3,5102	3,507	25
$\bar{1}$ 0 2	3,4653	3,465	20
$\bar{1}$ 3 1	3,4441	3,445	30
$\bar{1}$ 1 2	3,3805	3,378	10
1 3 1	3,3112	3,307	15
$\bar{1}$ 2 2	3,1592	3,159	15
1 1 2	3,1418	3,138	100
1 4 0	3,1029	3,099	20
$\bar{1}$ 4 1	2,9629	2,964	25
1 2 2	2,9618		
0 5 1	2,8962	2,896	25
1 4 1	2,8771	2,871	30
$\bar{1}$ 3 2	2,8708		
0 4 2	2,8672		
1 3 2	2,7202	2,718	10
0 2 3	2,6883	2,687	5
1 5 0	2,6544	2,652	15
2 0 0	2,6279	2,623	15
$\bar{1}$ 5 1	2,5652	2,561	5
0 6 0	2,5624		
$\bar{2}$ 1 1	2,5349	2,530	2
0 5 2	2,5023	2,498	10
2 2 0	2,4867		
0 6 1	2,4563	2,452	25
2 3 0	2,3385	2,333	10
1 2 3	2,3255		
$\bar{1}$ 3 3	2,3227	2,321	5
0 4 3	2,2995		
$\bar{2}$ 1 2	2,2990	2,297	10
$\bar{2}$ 3 1	2,2975		
1 3 3	2,2029	2,200	10
0 6 2	2,2021		
$\bar{1}$ 4 3	2,1568	2,155	2
0 0 4	2,1521		
0 1 4	2,1312	2,129	2
0 7 1	2,1285		
$\bar{2}$ 3 2	2,1173	2,115	20

Nous sommes donc dans le système monoclinique, l'axe d'allongement étant l'axe *a* ou *c*. Les extinctions observées sont du type :

$$h\,o\,l\;:\quad l = 2n+1;$$

$$o\,k\,o\;:\quad k = 2n+1.$$

Il s'agit donc du groupe spatial P $2_1/c$ et l'axe d'allongement est *c*. Les paramètres cristalins ont alors été affinés à l'aide des diagrammes de poudre et les résultats sont indiqués dans le tableau II. Les valeurs de la masse volumique mesurée à 20°C par pycnométrie dans le benzène conduisent à un nombre de motifs par maille Z = 4.

Bien que NH_4^+ et K^+ aient des rayons ioniques voisins ($r_{NH^+} = 1{,}47$ Å et $r_{K^+} = 1{,}33$ Å), les deux composés ne sont pas isotypes.

L'indexation des diffractogrammes est donnée dans les tableaux III et IV.

L'étude de leur comportement thermique montre une décomposition dès 140 et 150°C pour les sels d'ammonium et de potassium respectivement. La thermolyse ne met en évidence aucun produit intermédiaire; à 400°C la dégradation est totale pour $NH_4Glyc.SO_4$ et laisse un résidu de K_2SO_4 pour $KGlyc.SO_4$.

L'étude structurale de $NH_4Glyc.SO_4$ est en cours d'achèvement. L'étude des propriétés électriques de ces deux composés fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. n° 314,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés* $M_2(LiNb)O_2F_4$; M = K, Rb *et* Tl. Note (*) de Mme **Michèle Bolte** et M. **Jean-Pierre Besse**, présentée par M. Georges Champetier.

Les trois composés $M_2LiNbO_2F_4$ (M = K, Rb et Tl) sont isotypes et cristallisent dans le système hexagonal. Une étude sur monocristal implique l'un des trois groupes spatiaux P $6/m$; P 6 ou P $\overline{6}$.

Les composés fluorés ou oxyfluorés $M^I_2M'^IMeX_6$ (X = O ou F) possédant la structure elpasolithe ont fait l'objet de nombreuses études, notamment dans notre laboratoire [(1) à (6)]. Nous avons étendu nos recherches à des composés de même stœchiométrie mais dans lesquels les rapports de taille entre les cations M d'une part et M' et Me d'autre part ne permettent pas l'existence d'une structure de symétrie cubique.

Notre travail a eu pour objet l'étude des composés $M_2(LiNb)O_2F_4$ (M = K, Rb et Tl), un certain nombre d'entre eux ayant déjà été signalés par Pausewang (3).

Ces composés sont préparés par réaction dans l'état solide soit à partir des fluorures et oxyfluorures correspondant, soit à partir des composés M_3- et $Li_3NbO_2F_4$ préalablement synthétisés :

$$2\,MF + LiF + NbO_2F \rightarrow M_2LiNbO_2F_4,$$

$$2\,M_3NbO_2F_4 + Li_3NbO_2F_4 \rightarrow 3\,M_2LiNbO_2F_4.$$

Les réactions sont effectuées en ampoule d'or scellées sous atmosphère inerte à une température de 650°C. Plusieurs recuits sont nécessaires afin d'obtenir des produits purs bien cristallisés. Dans le cas du thallium un préchauffage de 3 h à 300°C est nécessaire.

L'étude en chambre Debye-Scherrer montre une parfaite analogie entre les diffractogrammes de ces trois composés. D'autre part leur diagramme de poudre est lui-même différent de celui présenté par des composés entièrement fluorés tels que M_2LiVF_6 (5) ou M_2LiCrF_6 (6).

Des monocristaux de $Tl_2LiNbO_2F_4$ ont été obtenus par fusion et refroidissement lent (1°C/h) du composé. Ils se présentent sous forme de prismes à base hexagonale dont la plus grande dimension est de l'ordre de 0,5 mm. Nous avons confirmé, par dosage en fluorescence X, le rapport Tl/Nb = 2 existant dans ces monocristaux. Il est en effet relativement fréquent d'obtenir, dans ce type de réaction, la formation préférentielle des composés $M_3NbO_2F_4$ (Tl/Nb = 3).

L'étude de ces monocristaux a été effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession de Buerger. Elle montre que $Tl_2LiNbO_2F_4$ cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres

$$a = 13{,}38\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}945\ \text{Å}.$$

L'absence de toute condition de réflexion ainsi que l'examen des diagrammes de Laue impliquent l'un des trois groupes spatiaux suivants :

$$P\,6/m; \quad P\,6; \quad P\,\overline{6}$$

groupes parmi lesquels seul P $6/m$ est centrosymétrique.

La densité mesurée indique la présence de cinq unités formulaires $Tl_2LiNbO_2F_4$ par maille :

$$d_{exp} = 4{,}98, \quad d_{th} = 5{,}06, \quad Z = 5.$$

Les composés $K_2LiNbO_2F_4$ et $Rb_2LiNbO_2F_4$ sont isotypes, ils possèdent les paramètres suivants :

$$K_2LiNbO_2F_4 \begin{cases} a = 13{,}06 \text{ Å}, \\ c = 3{,}892 \text{ Å}; \end{cases}$$

$$Rb_2LiNbO_2F_4 \begin{cases} a = 13{,}50 \text{ Å}, \\ c = 3{,}958 \text{ Å}. \end{cases}$$

Nous avons rassemblé, dans le tableau, les distances interréticulaires, les indexations et les intensités relatives du diffractogramme de poudre de $Tl_2LiNbO_2F_4$.

TABLEAU

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
1 2 0	4,379	4,380	12,4
1 1 1	3,396	3,398	19,2
1 3 0	3,213	3,214	100,0
1 2 1	2,926	2,930	35,4
0 3 1	2,759	2,759	4,5
2 3 0	2,657	2,658	2,2
1 4 0	2,531	2,530	4,5
1 3 1	2,498	2,496	16,3
0 5 0	2,319	2,317	7,9
3 3 0	2,234	2,230	3,9
0 5 1	1,997	1,998	2,8
0 0 2	1,972	1,972	8,4
2 4 1	1,915	1,915	9,0
2 5 0	1,857	1,856	24,8
1 5 1	1,841	1,843	6,7
1 2 2	1,796	1,794	8,4
1 3 2	1,679	1,681	15,2
2 5 1		1,679	
2 6 0	1,605	1,606	9,6
2 5 2	1,350	1,352	3,4
0 2 3	1,282	1,282	3,5
2 8 0		1,282	

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) A. Védrine, J. P. Besse, G. Baud et M. Capestan, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 593.

(2) A. Védrine, J. P. Besse et M. Capestan, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 663.

(3) G. Pausewang et W. Rudorff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 1.

(4) J. Chassaing, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 115.

(5) J. C. Cretenet, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1971.

(6) A. de Kozak, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 301.

Laboratoire de Chimie minérale II,
Complexe Universitaire des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention des solutions solides de bioxydes de titane et de vanadium par oxydation de leurs solutions solides de sesquioxydes.* Note (*) de

MM. **François Maillot** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions solides des bioxydes TiO_2-VO_2 ont été préparées par oxydation ménagée au moyen de vapeur d'eau diluée par de l'argon, entre 950 et 1100°C, des solutions solides de sesquioxydes Ti_2O_3-V_2O_3. L'analyse radiocristallographique des cristaux à température ambiante montre que la structure est du type rutile entre 25 et 100 mole % de titane et du type monoclinique entre 0 et 25 moles % de titane. Les paramètres de ces phases à l'ambiante ont été déterminés ainsi que ceux des phases rutile riches en vanadium, à 160°C.

Parmi les trois formes cristallines du bioxyde de titane TiO_2, seule la forme rutile est stable dans un très large domaine de température; la forme brookite est difficile à obtenir et la phase anatase, métastable, se transforme en rutile à partir de 600°C.

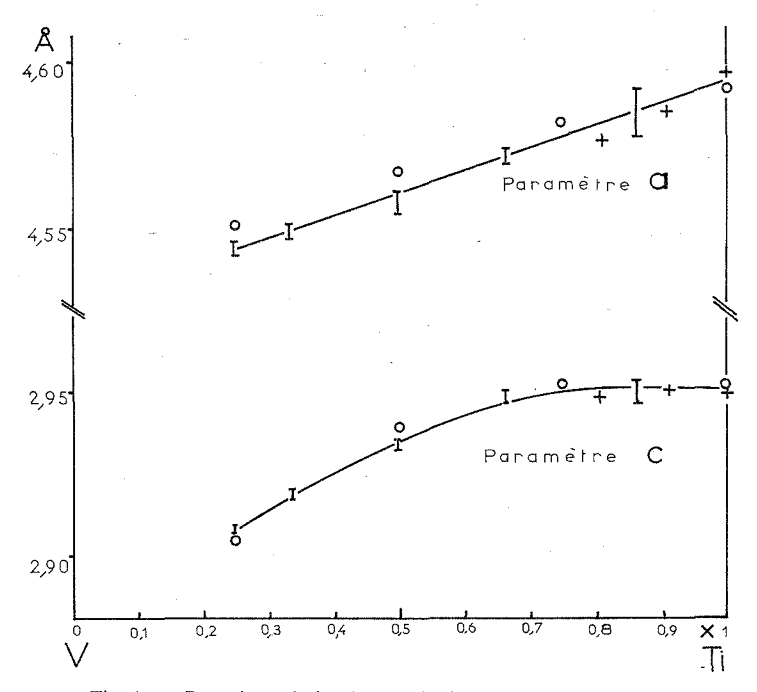


Fig. 1. — Paramètres de la phase rutile à température ambiante.
I Nos résultats; + Sakata et Sakata; ○ Magneli et Marinder.

Le bioxyde de vanadium VO_2 n'est par contre stable sous forme rutile qu'au-delà de 70°C et cette phase subit au refroidissement une déformation en structure monoclinique qui est la structure stable à la température ambiante. Les oxydes qui se dissolvent dans ce VO_2 modifient sa température de transformation allotropique et les solution solides que l'on obtient en particulier entre VO_2 et TiO_2 accusent une transition rutile-monoclinique à une température d'autant plus faible que la teneur en titane est plus élevée. Bien

que des divergences subsistent entre les résultats des différents auteurs, on admet, qu'à la température ambiante, la structure de ces solutions solides est monoclinique pour des teneurs en titane variant de 0 à 25 mole % et devient rutile au-delà de cette teneur.

En vue de leur étude structurale ou de leurs propriétés physiques (susceptibilité magnétique-conductibilité électrique) les solutions solides VO_2-TiO_2 ont été préparées soit à l'état de monocristaux par le procédé Verneuil (1) ou dans le four à arc (2) ou par décompo-

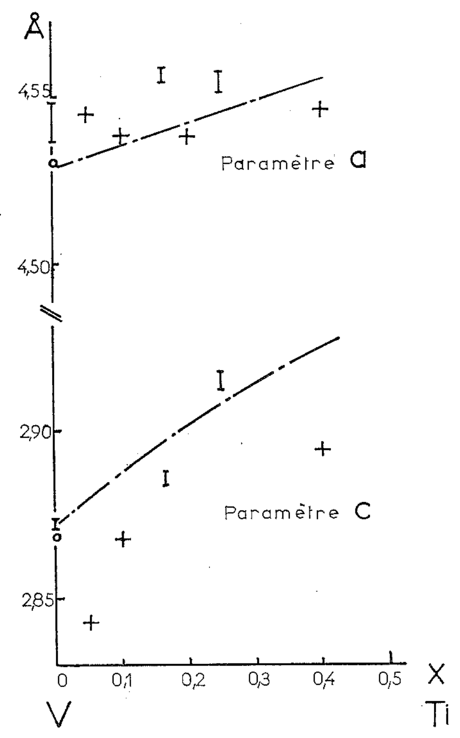


Fig. 2. — Paramètres de la phase rutile à 160°C.
—·— Extrapolation de la figure 1.
I Nos résultats; + Rao et coll. (80°C); ○ Westman (180°C).

sition à 1 000°C de V_2O_5 [(3), (4)], soit à l'état d'échantillons polycristallins par chauffage prolongé de mélanges finement broyés des deux bioxydes en ampoules de quartz sous vide [(5), (6)].

La présente Note a pour objet de montrer qu'on peut obtenir facilement de telles solutions solides de bioxydes par oxydation ménagée de solutions solides réactives de sesquioxydes.

Nous avons en effet décrit dans une Note précédente (7) un mode de préparation de ces solutions Ti_2O_3-V_2O_3 par pyrolyse en atmosphère d'hydrogène des complexes mixtes $(NH_4)_2$ [(Ti_xV_{1-x}) O $(C_2O_4)_2$].

Lorsqu'on soumet, pendant 4 h environ, ces solutions solides réactives à un courant de vapeur d'eau diluée par de l'argon, entre 950 et 1 100°C on aboutit sans difficulté à

la solution solide des bioxydes comme le prouvent l'analyse chimique et l'analyse radiocristallographique. Cette dernière a été effectuée, à la température ambiante, avec une chambre de Debye-Scherrer de 360 mm de diamètre et en utilisant la radiation du cuivre. Pour l'examen des cristaux à 160°C, on a fait appel à un diffractomètre à platine chauffante « Philips ». Les calculs des paramètres ont été effectués en utilisant la méthode des moindres carrés; leur précision étant évaluée par une méthode statistique.

TABLEAU I. — *Phase rutile*

Formule	Paramètres	
	a (Å)	*c* (Å)
Température ambiante.		
$Ti_{0,867}V_{0,133}O_{2,05}$	4,585 ± 0,007	2,959 ± 0,003
$Ti_{0,667}V_{0,333}O_{2,04}$	4,571 ± 0,002	2,948 ± 0,001
$Ti_{0,5}V_{0,5}O_2$	4,557 ± 0,003	2,933 ± 0,001
$Ti_{0,333}V_{0,667}O_{2,03}$	4,548 ± 0,002	2,918 ± 0,001
$Ti_{0,25}V_{0,75}O_{2,015}$	4,543 ± 0,002	2,907 ± 0,001
Température : 160°C.		
$Ti_{0,25}V_{0,75}O_{2,015}$	4,554 ± 0,003	2,914 ± 0,002
$Ti_{0,167}V_{0,833}O_{2,01}$	4,556 ± 0,002	2,886 ± 0,001
$VO_{2,02}$	4,542 ± 0,006	2,872 ± 0,001

RÉSULTATS. — Dans le tableau I sont rassemblées les valeurs des paramètres *a* et *c* que nous avons déterminés pour les solutions solides de structure rutile, à la température ambiante pour les compositions comprises entre 25 et 100 % de titane et à 160°C pour les compositions comprises entre 0 et 25 % de titane. Sur la figure 1 où nous avons représenté les valeurs de ces paramètres en fonction de la composition, nous avons également reporté quelques résultats d'études antérieures faisant ressortir une bonne concordance pour les teneurs en titane supérieures à 25 %.

Dans le cas des solutions solides riches en vanadium (*fig.* 2) dont la structure rutile ne s'observe qu'à chaud, il est difficile de comparer nos résultats obtenus à 160°C avec ceux d'autres auteurs obtenus à des températures différentes. Toutefois l'ensemble des points expérimentaux est groupé autour des courbes en pointillé représentant le prolongement des courbes de la figure 1. Nous ferons également remarquer que nos résultats confirment ceux de Marinder et Magneli ([5]) en ce qui concerne la limite d'existence de la phase rutile à la température ambiante.

TABLEAU II. — *Phase monoclinique*

	Température ambiante Paramètres			
	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (degré)
$Ti_{0,167}V_{0,833}O_{2,01}$	5,77 ± 0,50	4,53 ± 0,03	5,37 ± 0,40	122,5 ± 5
$VO_{2,02}$	5,74 ± 0,07	4,52 ± 0,01	5,38 ± 0,09	122,6 ± 0,9

Dans le tableau II nous avons fait figurer les paramètres de deux phases monocliniques : une solution solide à 16,7 % de Ti et VO_2 pur. Nous avons préparé ces phases comme les

précédentes mais en ayant soin de faire subir une trempe brutale aux produits de traitement par la vapeur d'eau faute de quoi les phases observées présentent des diagrammes X assez complexes où nous avons pu distinguer les raies d'une phase métastable triclinique déjà signalée par Mitsuishi (3).

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) K. SAKATA et T. SAKATA, *Japan J. Appl. Phys.*, 6, 1967, p. 112.
(2) C. N. R. RAO, M. NATARAJAN, G. V. SURBA RAO et R. E. LOEHMAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 1971, p. 1147-1150.
(3) T. MITSUISHI, *Japan J. Appl. Phys.*, 6, 1967, p. 1060.
(4) J. B. MAC CHESNEY et H. J. GUGGENHEIM, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 225-234.
(5) B. O. MARINDER et A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1345.
(6) S. M. ARIYA et G. GROSSMAN, *Soviet. Phys. Solid. State*, 2, 1960, p. 1166.
(7) F. MAILLOT et R. A. PÂRIS, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 207.
(8) S. WESTMAN, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 217.

Chaire de Chimie minérale,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Existence d'un composé nouveau dans certains systèmes* M_2O_3-Sc_2O_3. Note (*) de M. **Jean-Marie Badie**, présentée par M. Jean Wyart.

Les systèmes M_2O_3-Sc_2O_3 (M = Dy, Ho, Y) présentent pour la composition 3 M_2O_3-1 Sc_2O_3 un composé nouveau de symétrie rhomboédrique, Z = 2, dont la structure type la plus probable est Mg_3TeO_6, groupe d'espace R $\bar{3}$.

Des mélanges intimes de composition 3 M_2O_3-1 Sc_2O_3 ont été préparés soit par cofusion à l'air du four solaire, soit par coprécipitation par l'ammoniaque des nitrates correspondants. La formation des composés M_3ScO_6 est obtenue après recuit à 1 400°C des échantillons préparés par ces deux méthodes.

TABLEAU I

Diagramme de poudre à température ambiante du composé Ho_3ScO_6
(Indices hexagonaux)

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	I_{calc}	*h k l*	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	I_{calc}
1 1 0.....	4,741	4,734	7	15	0 5 1.....	1,622	1,622	1	1
0 2 1.....	3,839	3,838	1	6	1 4 3.....	1,606	1,606	13	14
0 0 3.....	3,642	3,638	10	15	3 1 5.....	1,575	1,575 }	9	10
2 0 2.....	3,282	3,279	45	32	5 0 2.....	–	1,571 }		
2 1 1.....	2,979	2,981	100	100	3 2 4.....	1,549	1,549	8	11
1 1 3.....	2,885	2,884	34	48	2 4 1.....	1,534	1,534 }	12	12
3 0 0.....	2,735	2,733	7	3	1 0 7.....	–	1,531 }		
1 2 2.....	2,694	2,695	46	41	3 0 6.....	1,515	1,514	3	3
1 0 4.....	2,589	2,589	3	6	0 4 5.....	1,493	1,494 }	15	18
2 2 0.....	2,365	2,367	1	1	4 2 2.....	1,491	1,491 }		
0 2 4.....	2,272	2,271	4	9	5 1 1.....	1,460	1,460 }	3	5
1 3 1.....	2,227	2,226	3	2	0 2 7.....	–	1,457 }		
3 0 3.....	2,186	2,185	5	5	3 3 3.....	1,449	1,448 }	2	3
0 1 5.....	2,110	2,109 }	25	28	2 2 6.....	1,443	1,442 }		
3 1 2.....	2,100	2,099 }			2 3 5.....	1,425	1,425 }	10	10
2 1 4.....	2,049	2,048	26	17	1 5 2.....	1,422	1,422 }		
4 0 1.....	2,013	2,015	2	1	2 4 4.....	1,347	1,347 }	5	3
2 0 5.....	1,927	1,927 }	16	19	0 1 8.....	–	1,346 }		
0 4 2.....	1,921	1,919 }			4 3 1.....	1,339	1,338	2	3
3 2 1.....	1,854	1,854	13	14	2 5 0.....	1,313	1,313	2	2
1 4 0.....	1,789	1,789 }	29	26	5 1 4.....	–	1,296 }	2	2
2 3 2.....	1,779	1,778 }			2 0 8.....	1,293	1,294 }		
1 3 4.....	1,748	1,747	9	8	1 3 7.....	1,287	1,286	5	5
1 1 6.....	1,698	1,698	16	16	6 0 3.....	1,280	1,279 }	7	9
4 0 4.....	1,639	1,639	3	4	1 4 6.....	1,276	1,276 }		

Le diffractogramme (CuK_α) du composé Ho_3ScO_6 que nous avons plus particulièrement étudié, a pu être indexé dans le système rhomboédrique avec pour paramètres :

$$a_R = 6{,}56_6 \text{ Å}, \qquad \alpha_R = 92°2'.$$

La représentation hexagonale (tableau I) conduit aux paramètres :

$$a_H = 9{,}46_9 \text{ Å}, \qquad c = 10{,}91_2 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}15.$$

La densité mesurée 7,3 g/cm^3 conduit à un nombre de 2 molécules de formule Ho_3ScO_6 par maille rhomboédrique; la densité calculée est de 7,5 g/cm^3.

Ces composés semblent devoir se classer dans la série des composés de structure type Mg_3TeO_6 (1) à laquelle appartient certainement Sc_3CrO_6 [(2), (3)] qui présente une isotypie très nette avec M_3ScO_6.

TABLEAU II

Comparaison des positions des atomes, représentation hexagonale du groupe R $\bar{3}$

Mg_3TeO_6

Positions atomiques	x	y	z
Te (1) 3 (*a*)	0,0	0,0	0,0
Te (2) 3 (*b*)	0,0	0,0	0,5
O (1) 18 (*f*)	0,2008	0,1712	0,0989
O (2) 18 (*f*)	0,1853	0,1599	0,6155
Mg 18 (*f*)	0,4015	0,1081	0,0449

Ho_3ScO_6

Positions atomiques	x	y	z
Sc (1) 3 (*a*)	0,0	0,0	0,0
Sc (2) 3 (*b*)	0,0	0,0	0,5
O (1) 18 (*f*)	0,2027	0,1789	0,0831
O (2) 18 (*f*)	0,1906	0,1622	0,6185
Ho 18 (*f*)	0,4004	0,1104	0,0464

La structure de Mg_3TeO_6, $a_R = 6{,}05$ Å, $\alpha_R = 90°50'$, Z = 2, groupe d'espace R $\bar{3}$ peut être décrite à partir d'octaèdres réguliers TeO_6 et d'octaèdres fortement déformés MgO_6. Les ions Te occupent les sommets et le centre de la maille rhomboédrique, positions 1 (*a*) et 1 (*b*), les ions Mg et les oxygènes des positions 6 (*f*) (tableau II).

Les coordonnées atomiques déterminées pour Ho_3ScO_6 (tableau II) à partir des paramètres proposés pour Mg_3TeO_6 permettent une concordance relativement bonne entre les intensités calculées et observées (tableau I); le facteur de reliabilité R atteint dans ce calcul est de 0,104. La structure des composés M_3ScO_6 est donc très certainement du type Mg_3TeO_6.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) H. SCHULZ et G. BAYER, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 815-821.
(2) J. MAC DONALD, J. A. GARD et F. P. GLASSER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 1967, p. 661-671.
(3) G. BAYER, *Naturwissenschaften*, 55, 1968, p. 33.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires,
C. N. R. S.,
B. P. n° 5,
Odeillo,
66120 *Font Romeu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Équilibre imine-énamine : facteurs de variations en série cyclanique. Influence d'un complexe d'europium.* Note (*) de M. **Alain de Savignac**, Mme **Maryse Bon** et M. **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'inverse des résultats observés avec les imines dérivant des cétones acycliques, certaines cyclohexylimines conduisent à des mélanges tautomères où la proportion de forme énamine est plus forte dans le cas des dérivés N-méthylés que dans le cas des dérivés N-arylés. L'addition d'un complexe d'europium à ces mélanges provoque un déplacement de l'équilibre vers la forme imine.

Il est en général admis pour les imines provenant des cyclanones que la forme énamine ne peut être détectée par les méthodes classiques de spectrographie infrarouge et de RMN [(1), (2)]. Cependant, Goré et Montury (3) ont récemment indiqué dans le cas de la N-cyclohexylidène *t*-butylamine que la forme énamine est visible en RMN dans les proportions suivantes : 11 % dans $CDCl_3$ et 25 % dans C_6D_6.

Afin de poursuivre notre étude préalable des différents facteurs de cet équilibre tautomère [(4), (5), (6)], nous avons examiné le comportement des imines suivantes :

(2-méthylcyclohexylidène)=N–R

1 : R = CH_3
2 : R = *p*-CH_3O—C_6H_4
3 : R = *p*-CH_3—C_6H_4

(3-méthylcyclohexylidène)=N–R

4 : R = CH_3
5 : R = *p*-CH_3O—C_6H_4

(3,5,5-triméthylcyclohexylidène)=N–R

6 : R = CH_3
7 : R = *p*-CH_3O—C_6H_4

(2-phénylcyclohexylidène)=N–R

8 : R = CH_3
9 : R = *p*-CH_3O—C_6H_4

En spectrométrie de RMN, les imines N-aromatiques **2**, **3**, **5**, **7** ne présentent aucun signal pouvant correspondre à une éventuelle forme énamine, et cela est confirmé par l'absence de bande de vibration NH en spectrométrie infrarouge.

Il n'en est pas de même pour les autres composés. Les imines **1**, **4**, **6** présentent en RMN (tableau) un signal pouvant être attribué au groupe N—CH_3 de l'énamine, signal dont l'intégration indique que cette forme existe en quantité non négligeable (ce qui est confirmé par la présence d'une bande NH en infrarouge).

Cependant, dans aucun des cas précédents, les protons vinyliques ne sont visibles. Ce phénomène peut s'expliquer :

— soit par les faibles pourcentages d'énamine qui conduisent à des signaux peu importants;

— Soit par l'existence, dans certains cas, de deux formes énamines ce qui dédouble les protons vinyliques et donc diminue encore l'intensité de ces signaux en les différenciant.

Les signaux des protons $N-CH_3$ des énamines ont été attribués en étudiant leur comportement en présence du complexe d'europium Eu (*fod*)$_3$: l'addition de ces composés provoque la disparition des signaux en question, l'équilibre étant déplacé vers la forme imine.

Ce phénomène a préalablement été constaté au cours de l'étude des composés **10** et **11**.

$$\underset{\mathbf{10}}{C_2H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}=N-CH_3} \rightleftarrows C_2H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}-NH-CH_3$$

$$\underset{\mathbf{11}}{C_2H_5-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}=N-CH_3} \rightleftarrows C_2H_5-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}=\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}-NH-CH_3$$

Pour ces produits en effet, les signaux $N-CH_3$ des formes imines et énamines sont bien séparés ([6]) : respectivement 3,01 et $2{,}21.10^{-6}$ pour **10**, 3,06 et $2{,}78.10^{-6}$ pour **11**.

L'addition du complexe d'europium conduit très vite à la disparition complète des signaux correspondant à la forme énamine.

Pour les imines **1**, **4**, **6** de la même manière, les signaux $N-CH_3$ des énamines correspondantes, bien visibles (tableau) disparaissent dès le début de l'addition du complexe.

Ces faits permettent de conclure à un déplacement de l'équilibre vers la forme imine, phénomène qui peut s'expliquer si l'on remarque que dans la forme énamine, en raison de la mésomérie, la disponibilité du doublet [qui conditionne la complexation avec Eu (*fod*)$_3$] est moins grande que dans la forme imine. La complexation se fait donc de préférence avec l'imine ce qui déplace l'équilibre vers cette dernière forme.

Par contre, ce phénomène ne se produit pas avec les composés **8** et **9** qui présentent d'assez forts pourcentages d'énamines. Il semble alors que la complexation n'ait pas lieu.

L'examen du tableau permet en outre de constater que, pour les composés phényl-2, le pourcentage d'énamine est plus important pour la N-méthylimine que pour la N-phénylimine.

De façon générale donc, en série cyclanique, les amines aliphatiques conduisent à davantage d'énamine que les amines aromatiques. Or, dans tous les cas étudiés précédemment [([4]), ([5]), ([6])] le phénomène inverse est constaté et expliqué en admettant que la mobilité en α de la liaison $>C=N-$ est le facteur déterminant de la formation de l'énamine. En effet, s'il est vrai qu'un groupe donneur stabilise la forme imine en abaissant la charge π sur l'azote, le même groupement peut, au contraire, stabiliser l'énamine en favorisant la conjugaison du doublet.

Abstraction faite de ces facteurs thermodynamiques la formation cinétique de l'énamine dépend de la mobilité du proton en α qui est plus faible avec un groupe donneur sur l'azote qu'avec un groupe accepteur.

TABLEAU

Principaux signaux de RMN et pourcentages respectifs des deux formes en équilibre

	Imine				Énamine		
	R		R′		R	(%)	ν_{NH} (CCl_4)
N°	δ	J	δ	J	δ	énamine	(cm^{-1})
1.....	3,17 (*)	1,3 ; 0,7	1,28 *d*	6,3	2,24	13	–
4.....	3,04	–	0,74 *d* ; 0,79 *d*	5,5 ; 5,8	2,14	18	3 400
6.....	3,04 (*)	1,2	CH_3 en 3 : 0,67-0,72 *s s* ; CH_3 en 5 : 0,71 *d*	6,0	2,18	12	3 420
	3,06 (*)	1,3	CH_3 en 3 : 0,80-0,82 *s s* ; CH_3 en 5 : 0,82 *d*	6,2			
8.....	2,23	–	–	–	2,29	40	3 416
2.....	*p*-CH_3O 3,44	–	1,31 *d*	6,1	–	–	
3.....	*p*-CH_3 2,18	–	1,29 *d*	6,4	–	–	
5.....	*p*-CH_3O 3,41	–	0,64 *d*	5,7	–	–	
	3,42	–	0,85 *d*	5,8			
7.....	*p*-CH_3O 3,40	–	CH_3 en 3 : 0,72-0,94 *s s* ; CH_3 en 5 : 0,83 *d*	5,8	–	–	–
			CH_3 en 3 : 0,69-0,90 *s s* ; CH_3 en 5 : 0,64 *d*	6,2			
9.....	*p*-CH_3O 3,39	–	–	–	3,32	20	3 389

Spectres réalisés à 100 MHz en solution dans C_6D_6; δ en parties par million; J en hertz.
d : doublet; *s* : singulet; *m* : multiplet.
(*) Deux doublets superposés.

L'exception constatée pour les imines cyclaniques étudiées peut toutefois s'expliquer en remarquant que, dans la forme la plus substituée de l'énamine, les deux substituants du cycle sont en position *cis* :

Cette situation entraîne des interactions stériques importantes avec les substituants aromatiques pouvant rendre compte des proportions d'énamines inférieures à celles trouvées pour les composés N-méthylés.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt et C. A. Kelly, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 801.
(2) J. C. Richer et C. Perelman, *Canad. J. Chem.*, 48, 1970, p. 570.
(3) J. Gore et M. Montury, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2202.
(4) A. de Savignac et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4476.
(5) A. de Savignac et A. Lattes, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1623.
(6) A. de Savignac, Mme M. Bon et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3167.

Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels,
E. R. A. du C. N. R. S. n° 264,
Laboratoire de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition de cyano-2 phényl-3 aziridines à quelques alcynes et alcènes activés.* Note (*) de MM. **Fernand Texier, Jacques Guenzet** et **Boumediène Merah**, présentée par M. Henri Normant.

Les cyano-2 phényl-3 aziridines s'ouvrent thermiquement entre les deux carbones et les ylures d'azométhine correspondant s'additionnent aux alcynes. Les pyrrolines formées éliminent spontanément HCN conduisant à des pyrroles. L'addition des mêmes composés aux alcènes activés permet la synthèse de pyrrolidines qui peuvent éliminer HCN lorsque le proton 3 est en α d'un groupement ester. L'orientation de l'addition aux alcènes est unique : elle semble être gouvernée par l'interaction des orbitales frontières H. O. dipôle-B. V. dipolarophile.

La synthèse des aziridines **1** ([1]) conduit exclusivement aux isomères érythro ($J_{H_aH_b} \simeq 6$ Hz). Nous avons obtenu les isomères thréo par isomérisation thermique. Ainsi, le rapport **1** *a* érythro/**1** *a* thréo est 60/40 après 24 h d'ébullition dans le toluène ($J_{H_aH_b}$ thréo = 2,9 Hz). Cette isomérisation s'explique par l'ouverture conrotatoire de l'aziridine entre les deux carbones, suivie d'une isomérisation de l'ylure d'azométhine formé ([2]).

1 *érythro* **2** *trans* **2** *cis* **1** *thréo*

1 et **2** *a* : $R = C_6H_{11}$; **1** et **2** *b* : $R = C_6H_5CH_2—$

Les cycloadditions dipolaires-1.3 d'ylures d'azométhine à partir d'aziridines substituées par un (ou deux) groupement ester, et cétone sont connues ([3]); par contre peu d'études concernent les cyano-aziridines ([4]). L'objet de cette Note est de montrer que les composés **1** sont également des ylures d'azométhine potentiels.

Synthèse des pyrroles. — Réalisée dans le toluène porté à l'ébullition, l'addition des aziridines **1** *érythro* aux alcynes, conduit directement aux pyrroles **3** dont les principales caractéristiques figurent dans le tableau I.

$$1 + R^1—C\equiv C—R^2 \longrightarrow 3 + HCN$$

Ces caractéristiques, associées à l'analyse centésimale ([5]) sont en accord avec la structure proposée, et la faible constante de couplage des protons cycliques de **3** *c* confirme l'orientation de l'addition.

TABLEAU I

Caractéristiques des pyrroles **3**

Nº	R	R^1	R^2	Rdt (%)	F (°C)	RMN ($CDCl_3$) (δ/TMS) H_2	R_1	R_2	$J_{H_2H_4}$	Infrarouge (nujol) ν (C=O) (cm^{-1})
3 *a*...	C_6H_{11}	CO_2CH_3	CO_2CH_3	100	87	7,18	3,62	3,78	–	1 698 et 1 716
3 *a*...	$C_6H_5CH_2$	CO_2CH_3	CO_2CH_3	100	98	7,26	3,64	3,78	–	1 716
3 *c*...	C_6H_{11}	H	C_6H_5	44	134	6,92	6,50	–	2,3	–

SYNTHÈSE DES PYRROLIDINES. — L'addition des aziridines **1** aux alcènes activés, réalisée dans les mêmes conditions, se fait dans un seul sens. La réaction étant stéréospécifique, la configuration relative C_3/C_4 est fixée et quatre pyrrolidines isomères peuvent être obtenues. Les composés **4** et **5** résultent de l'addition de l'ylure d'azométhine *trans*, alors que **6** et **7** proviennent du dipôle-1.3 *cis*, selon deux modes d'approche différents [(6), (7)]. La réaction est effectuée à partir des aziridines érythro et les isomères **4** et **5** sont prépondérants. Les résultats, ainsi que les caractéristiques des pyrrolidines obtenues, figurent dans le tableau II. L'attribution de leur structure est basée sur les critères suivants :

a. Lorsque l'oléfine est dissymétrique, l'orientation de l'addition est démontrée à l'aide de l'aziridine **1** *a* deutériée en α du nitrile (8). Après réaction, le proton H_3 apparait en singulet (RMN), alors que le signal correspondant au H_2 disparait; le proton H_5 apparait toujours en singulet.

b. La réaction effectuée à partir du mélange d'aziridine **1** *a* érythro/thréo (60/40) entraîne une augmentation du pourcentage des pyrrolidines **6** et **7**. L'ouverture thermique des aziridines étant conrotoire (2), la configuration relative C_2/C_5 est ainsi déterminée.

c. Un méthyle d'ester en *cis* d'un phényle est blindé ($\delta = 3$ à $3{,}3.10^{-6}$) [(6), (7)]. Cette caractéristique permet d'attribuer la configuration C_4/C_5. Lorsque X et (ou) Y sont des nitriles, l'attribution de la structure n'a pas été possible, sur ces seuls critères.

Les pyrrolidines **4** *a* et **5** *a* n'ont pas été isolées, HCN s'élimine lors de leur purification et les pyrrolines-2 **8** et **9** sont respectivement obtenues :

Caractéristiques : **8**, F 157°C; infrarouge (nujol), ν (cm^{-1}) : 1 664 et 1 746 (C = O), 1 592 (C = C). RMN ($CDCl_3$, δ/TMS). **8** : 7,61 (*s*, H_2), 5,24 (*d*, H_5), 4,24 (*d*, H_4, $J_{H_4H_5}$ = 13 Hz), 3,12 et 3,67 ($CO_2\underline{CH_3}$). **9** : 7,52 (*s*, H_2), 4,96 (*d*, H_5), 3,72 (*d*, H_4, $J_{H_4H_5}$ = 8 Hz), 3,68 et 3,76 ($CO_2\underline{CH_3}$).

Les composés **8** et **9** sont également obtenus par addition de **1** *a* au maléate de méthyle, pendant 48 h.

TABLEAU II

Caractéristiques des pyrrolidines

1 + $R^1(H)C=C(X)(Y)$ ⟶ **4**, **5**, **6**, **7**

R	R^1	X	Y		% [a]	F (°C)	Infrarouge (nujol) (cm^{-1}) ν (C=O)	ν (C≡N)	RMN ($CDCl_3$) (δ/TMS) H_2	H_3	H_5	X	Y	R^1	$J_{H_2H_3}$ (Hz)
C_6H_{11}	CO_2CH_3	H	CO_2CH_3	**4** *a*	55	[b]	[b]	[b]	Multiplets 3,4 à 3,6 et 4,2 à 4,7				3,12	3,76	–
				5 *a*	55	[b]	[b]	[b]	Multiplets 3,4 à 3,6 et 4,2 à 4,7				3,72	3,76	–
$C_6H_5CH_2$	CO_2CH_3	H	CO_2CH_3	**4** *b*	50	133	1 730	2 230	Multiplet de 3,6 à 4,3				3,10	3,76	–
				5 *b*	50	110	1 736-1 744	2 228	(» 3,2 à 4)		4,27	–	3,64	3,68	–
$C_6H_5CH_2$—	CN	H	CN	**4** *c* ou **5** *c*	50	204	–	2 242	Multiplet entre 3,2 et 4,2.10^{-6}					–	–
				5 *c* ou **4** *c*	50	163	–	2 238	Multiplet entre 3,1 et 4,2.10^{-6}					–	–
C_6H_{11}	C_6H_5	CN	CO_2CH_3	**4** *d*	51	158	1 750	2 238	4,72	4,48	5,02	–	3,10	[c]	6,2
				5 *d*	29	234	–	–	4,62	4,32	4,82	–	3,66	[c]	6,0
				6 *d*	12	186	1 750	2 238	4,58	4,38	4,87	–	3,28	[c]	11,1
				7 *d*	8	–	–	–	–	–	–	–	3,88	[c]	–
C_6H_{11}	*p*-ClC_6H_4	CO_2CH_3	CO_2CH_3	**4** *e*	90	135	1 746-1 724	2 236	4,34	4,61	4,92	3,30	3,07	[c]	10,9
$C_6H_5CH_2$	*p*-ClC_6H_4	CO_2CH_3	CO_2CH_3	**4** *f*	60	[b]	–	–	4,62	4,44	4,69	3,06	2,98	[c]	7,0
				6 *f*	40	220	1 747-1 720	2 238	4,64	3,96	5,10	3,26	2,86	[c]	6,8
$C_6H_5CH_2$	*p*-$CH_3OC_6H_4$	CN	CN	**4** *g*	100	166	–	2 226-2 247	4,60	3,52	4,26	–	–	[c]	12,5
C_6H_{11}	*p*-$CH_3OC_6H_4$	CN	CN	**4** *h*	60	228	–	2 226-2 250	4,62	4,16	4,85	–	–	[c]	5,8
				5 ou **6** *h*	40	12	–	–	4,69	4,06	4,98	–	–	[c]	6,2

([a]) Dosage effectué sur l'échantillon brut à l'aide de la RMN.

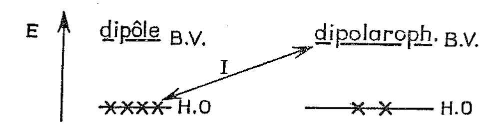
([b]) Composé caractérisé uniquement àl 'aide de la RMN.

([c]) Protons aromatiques aparaissant en multiplet vers 7.10^{-6}.

L'élimination de HCN n'a pas été observée lorsque R^1 est un phényle. Ceci suggère une élimination catalysée par une base qui peut être la pyrrolidine elle-même. Lorsque le dipolarophile est un alcyne, l'élimination de HCN est plus aisée puisqu'elle conduit à un hétérocycle aromatique.

DISCUSSION. — Nos résultats montrent que la cycloaddition de l'ylure d'azométhine **2** est possible lorsque R est le benzyle, contrairement à ce qui a été observé avec les aroylaziridines [9].

Lorsque le dipolarophile est un benzylidène cyanacétate, malonate ou malononitrile [ArCH = C (X) (Y)], la réaction est plus lente qu'avec les esters ou les nitriles fumariques, et le dipôle 1.3 peut s'isomériser : les produits **6** et **7** sont ainsi obtenus. L'orientation de l'addition, est gouvernée par l'interaction des orbitales frontières des produits en réaction [10]. Elle est analogue à celle de l'ylure d'azométhine obtenu par ouverture thermique de la dicarbométhoxy 2.2 diphényl-1.3 aziridine [3 b] qui résulte de l'interaction H.O. dipôle-B.V. dipolarophile, selon **I**. Le remplacement des deux esters par un seul nitrile doit entraîner



une augmentation de l'énergie des orbitales frontières du dipôle [10 a], favorisant l'interaction **I**. Dans ces conditions, il est normal d'observer une plus grande régiosélectivité de l'addition de **1** *a* au phénylacétylène [3 b].

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(¹) (*a*) L. PETIT et P. TOURATIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1136; (*b*) K. D. GUNDERMAN, K. BURZIN et F. J. SPRENGER, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 312.

(²) R. HUISGEN, W. SCHEER et H. HUBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1753.

(³) (*a*) J. W. LOWN, *Rec. Chem. Progr.*, 32, 1972, p. 51 et réf. citées; (*b*) F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2373 et 2381.

(⁴) J. W. LOWN, T. W. MALONEY et G. DALLAS, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 584.

(⁵) Tous les composés décrits dans cette Note présentent une analyse centésimale correcte à ± 0,3 %, sauf indication particulière.

(⁶) P. B. WOLLER et N. H. CROMWELL, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 888.

(⁷) F. TEXIER, *Thèse*, Rennes, 1970.

(⁸) Cette aziridine est préparée par addition de $C_6H_{11}ND_2$ à l'α-bromocinnamonitrile.

(⁹) J. W. LOWN, G. DALLAS et T. W. MALONEY, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 3557.

(¹⁰) (*a*) R. SUSTSMAN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2717; (*b*) K. N. HOUCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 8953.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran Es-Sénia,
Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de tétrahydro-3 a.4.7.7 a méthano-4.7 indènediones-1.8 dihalogénées diversement substituées à partir de dihalogéno-4.5 cyclopentène-2 ones.* Note (*) de MM. **Claude Rabiller** et **Gérard-Jean Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Les dihalogéno-4.5 cyclopentène-2 ones issues de l'acylation des acétyléniques par les chlorures d'acides α-éthyléniques β-bromés, perdent aisément une molécule d'hydracide en présence de triéthylamine. Les cyclopentadiénones halogénées, ainsi formées, se dimérisent suivant une réaction de type Diels-Alder. Les dimères obtenus possèdent la configuration *endo*.

Nous avons montré que l'acylation des acétyléniques par divers chlorures d'acide α-éthyléniques constitue une bonne méthode de synthèse des chloro-5 cyclopentène-2 ones **1** [(1), (2)] ainsi que des dihalogéno-4.5 cyclopentène-2 ones **2** (3).

Les composés **1** sont très réactifs et permettent la synthèse de nombreux motifs cyclopentényliques originaux [(4), (5)] en particulier d'amino-5 cyclopentène-2 ones et d'amino-3 cyclopentène-2 ones par action des amines sur **1** (6). Par contre nous n'avons jamais pu mettre en évidence le produit de déshydrohalogénation de **1** au cours de cette réaction. La mise en œuvre de conditions réactionnelles plus violentes (bases plus fortes et température plus élevée) n'a pas été plus fructueuse. La réaction d'élimination effectuée sur de tels produits offre des perspectives intéressantes car les cyclopentadiénones obtenues se dimérisent aisément en tétrahydro-3 *a*.4.7.7 *a* méthano-4.7 indènediones-1.8 **3** précurseurs de cubanes (7). Les dihalogéno-4.5 cyclopentènones subissent très facilement l'élimination d'une molécule d'hydracide en présence de triéthylamine à −50°C. Le sens de l'élimination est conforme aux observations de différents auteurs [(8) à (11)]. L'élimination de l'hydrogène en α du carbonyle avec l'halogène en β conduit aux tricycles **3**.

Il est cependant possible d'observer l'élimination inverse lorsque la position α est substituée et si R = H.

Le très faible rendement (≃ 10 %) obtenu en composé **3′** confirme la difficulté d'éliminer l'halogène X_i. Dans ce cas, il est probable que l'hydrogène situé en β du carbonyle est rendu suffisamment mobile sous l'influence de l'halogène X_j.

L'intérêt de notre méthode réside dans sa généralité car les composés **2** diversement substitués peuvent être préparés avec de bons rendements. Nous indiquons ci-dessous les points de fusion et rendements de formation des composés **3** et **3′**.

TABLEAU I

	R	R′	R″	X_i	F (°C)	Rdt (%)
3 *a*.....	H	H	CH_3	Cl	107	86
3 *b*.....	H	H	CH_3	Br	98	83
3 *c*.....	H	CH_3	CH_3	Br	122-123	50
3 *d*.....	CH_3	H	CH_3	Cl	155	75
3 *e*.....	CH_3	H	H	Cl	178	80
3′........	CH_3	H	H	X_j = Br	148	10

La structure de ces composés a été établie par RMN. Les valeurs des déplacements chimiques ont été rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Déplacements chimiques ^1H (*relatifs au TMS*) *des produits obtenus* (*solvant* $CDCl_3$).

Type de structure	$\delta_{2'}$	δ_3	$\delta_{3'}$	δ_{3a}	$\delta_{3'a}$	$\delta_{4'}$	δ_5	$\delta_{5'}$	δ_6	$\delta_{6'}$	δ_7	$\delta_{7'}$	δ_{7a}	$\delta_{7'a}$
3 *a*.......	–	7,44	–	3,07	–	–	6,18	–	6,23	–	–	1,25	–	1,43
3 *b*.......	–	7,65	–	3,14	–	–	6,18	–	6,23	–	–	1,23	–	1,44
3 *c*.......	–	7,38	–	–	1,10	–	5,92	–	–	1,70	–	1,28	–	1,35
3 *d*.......	–	–	2,28	2,97	–	–	–	1,75	5,89	–	–	1,19	–	1,36
3 *e*.......	–	–	2,30	3,41	–	–	–	1,80	6,13	–	3,51	–	3,15	–
3′........	1,81	–	–	3,35	–	1,60	–	–	6,55	–	3,55	–	3,07	–

L'examen des spectres indique sans ambiguïté que l'attaque du diène s'effectue toujours sur la double liaison du diénophile non substituée par un halogène.

L'étude des constantes de couplage montre que ces tricycles adoptent la configuration *endo*.

Les couplages J_{3-3a}, J_{3a-7a}, J_{7-7a} respectivement de l'ordre de 3, 6,5 et 4,7 Hz ([12]) ainsi que l'existence de couplage W (J_{3a-6} = 0,45 Hz, J_{6-7a} ≃ 0,4 Hz) suggèrent ce type de configuration. Par ailleurs, les valeurs des couplages J_{5-6} ≃ 7 Hz, J_{6-7} ≃ 4 Hz, $J_{6-5'}$ ≃ 1,75 Hz et $J_{2'-3a}$ ≃ 1,75 Hz sont en bon accord avec celles rencontrées dans la littérature pour ce type de composés.

L'examen des spectres de RMN ne nous a pas permis de mettre en évidence l'isomère *exo*. Il n'est pas impossible que celui-ci soit présent en petites quantités. Il faut aussi noter que la dimérisation peut s'effectuer selon deux dispositions et conduire aux isomères A et B.

Nous espérions pouvoir résoudre cette question par la pyrolyse des tricycles issus de la dimérisation des cyclopentadiénones en indanones, mais nous n'avons obtenu que des goudrons non identifiables. Par ailleurs, nous avons tenté d'utiliser les effets de sels de terres rares [en particulier Eu $(DPM)_3$] mais la présence de deux centres de complexation ne permet pas de donner une réponse univoque. Il semble cependant que le composé **3** *e* existe sous la configuration A (et non B) ($J_{3'-3a}$ = 0,95 Hz, $J_{3'-7a}$ = 0,35 Hz). De semblables considérations peuvent s'appliquer à **3'** et permettre de préférer pour lui la configuration représentée ci-dessus. Par ailleurs, l'étude des couplages W n'est pas susceptible de résoudre ce problème sans ambiguïté car J_{7a-6} et J_{3a-6} sont du même ordre de grandeur ($\simeq$ 0,4 Hz).

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) G. J. Martin, H. Durand, G. Daviaud et M. L. Martin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 478.

(2) G. J. Martin et G. Daviaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3098.

(3) C. Rabiller, G. J. Martin et G. Mabon, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(4) G. J. Martin, C. Rabiller et R. Guidon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4554.

(5) R. Guidoin, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1970.

(6) G. J. Martin et C. Rabiller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4419.

(7) P. E. Eaton et T. W. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 962.

(8) E. W. Garbisch et R. F. Sprecher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6785.

(9) K. Hafner et K. Goliasch, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2909.

(10) C. H. Depuy, M. Isaks, K. L. Eilers et G. F. Morris, *J. Org. Chim.*, 29, 1964, p. 3503.

(11) C. M. Depuy, B. W. Ponder et J. D. Fitzpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3508.

(12) J. C. Davis, T. V. Van Auken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3900.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 315,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044, 44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de dimérisation de la benzylidène*-3 *pentanedione*-2.4 *en présence d'acide sulfurique concentré*. Note (*) de MM. **Jean-Paul Vecchionacci**, **Jean-Claude Canévet** et **Yves Graff**, présentée par M. Henri Normant.

La benzylidène-3 pentanedione-2.4 se dimérise dans le toluène en présence d'acide sulfurique concentré pour donner la triacétyl-2.4.4 diphényl-3.5 cyclohexanone.

Nous avons étudié les réactions de Friedel et Crafts sur des styrènes α, α-disubstituées par des groupements électroattracteurs de formule générale

$$Ar-CH=C\begin{matrix} \diagup COR \\ \diagdown COR' \end{matrix}.$$

Ceux-ci donnent différents types de produits selon le dérivé aromatique qui leur est opposé, les substituants Ar, R, R′ et les conditions opératoires. Pour $Ar = C_6H_5$, $R = R' = CH_3$, avec l'anisole et le méta-diméthoxybenzène, en présence d'acide sulfurique ou de chlorure d'aluminium, nous obtenons des triarylméthanes. Par contre avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, se forme un indène ([1]).

En voulant faire réagir le toluène en présence de chlorure d'aluminium, nous avons isolé un produit que nous n'avons pas pu identifier. En opérant avec l'acide sulfurique concentré, nous avons obtenu un produit dont l'analyse est identique à celle du réactif mais dont le spectre infrarouge contient plusieurs bandes de vibration du groupement carbonyle. La réaction effectuée avec l'éthylbenzène donne le même composé. Nous en déduisons que la dicétone a simplement réagi sur elle-même. Ceci est confirmé par la spectrographie de masse qui indique qu'il s'agit d'une dimérisation : $C_{24}H_{24}O_4$: masse calculée, 376,16745; masse trouvée, 376,1673.

L'analyse et la comparaison entre eux des spectres de RMN à 60 et 100 MHz nous donnent les résultats suivants : en plus des protons aromatiques et de ceux des groupements méthyle, nous avons, d'une part, trois protons formant un système ABX, d'autre part deux protons formant un système CD.

La valeur élevée des couplages nous fait penser qu'il y a eu formation d'un cycle où 4 des 5 protons ABXCD seraient en position axiale :

D'après le modèle moléculaire correspondant à cette structure, nous nous sommes rendus compte que les deux noyaux aromatiques empêchaient la rotation du groupement acétyle en position axiale et que nous avions donc les deux conformations suivantes :

Ce fait explique la présence de 32 raies pour les protons ABCDX au lieu des 16 attendues.

TABLEAU

Conformère	δH_C	δH_D	δH_X	δH_A	δH_B	J_{CD}	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
1..............	5,65	4,45	5,24	2,81	2,55	11,6	16,5	11,3	6,1
2..............	5,69	4,36	5,28	2,78	2,51	11,6	16,5	11,5	6,1

Tout ceci implique qu'il se produit une cycloaddition entre deux molécules de réactif.

MODE OPÉRATOIRE. — On dissout 3,76 g (2.10^{-2} mole) de benzylidène-3 pentanedione-2.4 dans 5,52 g (6.10^{-2} mole) de toluène anhydre, le mélange est refroidi, on ajoute 1 cm^3 d'acide sulfurique; la solution est abandonnée 12 h à température ambiante. Après addition d'eau, décantation et élimination du toluène, le produit est recristallisé dans le méthanol. On obtient 0,8 g de triacétyl-2.4.4 diphényl-3.5 cyclohexanone, Rdt 21 %, F 168°C.

Infrarouge : ν (C=O), 1 725 et 1 700 cm^{-1} (plusieurs bandes) (KBr).

RMN : les spectres ont été enregistrés dans $CDCl_3$.

CONCLUSION. — Cette dimérisation de la benzylidène-3 pentanedione-2.4 est tout à fait particulière et nous n'avons pas relevé de réaction similaire dans la littérature. Nous pensons poursuivre ce travail en étudiant si la réaction est généralisable à d'autres composés styréniques α, α-disubstitués par des groupements électroattracteurs.

Les spectres de RMN et spectre de masse ont été enregistrés par Mme le Professeur Martin et M. le Professeur Carrié.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) J. P. VECCHIONACCI, J. C. CANÉVET et Y. GRAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique I,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens saturés sur les diméthyl*-4.4 *oxazolines*-2, *dans l'hexaméthylphosphorotriamide. Synthèse de cétones encombrées.* Note (*) de MM. **Claude Lion** et **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des organomagnésiens saturés encombrés sur les diméthyl-4.4 oxazolines-2, dans l'hexaméthylphosphorotriamide, à 80-100° permet la synthèse *via* une énamine intermédiaire soit de cétones RR′CHCOR″ soit, avec alcoylation complémentaire (R‴X) de cétones RR′R‴COR″.

L'intérêt des dihydro-oxazines-1.3 (I) et des diméthyl-4.4 oxazolines-2 (II) a été montré récemment dans la synthèse de cétones encombrées [(1), (2)]. Ces composés réagissent en effet, avec deux moles d'organolithien : dans un premier stade, l'organométallique réagit comme base forte par arrachement du proton allylique, puis une deuxième molécule d'organolithien s'ajoute à l'énimine formée pour conduire *via* l'énamine et après hydrolyse, à la cétone (III).

I II

L'alcoylation de l'énamine dans le milieu par un halogénure d'alcoyle suivie d'hydrolyse, conduit à la cétone (IV) (schéma I).

II $\xrightarrow[-R''H]{R''Li}$ RR′C=C=N–(LiO…) $\xrightarrow{R''Li}$ RR′C=C(R″)–N(Li)(LiO…) $\xrightarrow{H_3O^+}$ RR′CH CO R″ III

$\downarrow$ R‴X, H_3O^+

RR′R‴C CO R″ IV

Schéma I

Actuellement, cette méthode est limitée pour l'introduction de groupe plus encombré que *t*-butyle en α′ de la cétone (R″ = *t*-Bu). En effet, la préparation d'organolithiens plus encombrés est très délicate voire impossible (2).

Les organomagnésiens saturés, encombrés, d'accès plus aisé ne sont malheureusement pas capables de donner la réaction dans les conditions habituelles (éther ou tétrahydrofuranne) [(1), (2)]; ils s'avèrent être trop peu basiques pour engendrer l'énimine. *Nous avons cherché à exalter leur propriété basique par un effet de solvant et avons constaté que l'arrachement du proton allylique des diméthyl*-4.4 *oxazolines*-2 (II), *est possible dans l'hexaméthylphosphorotriamide* (*HMPT*) *à température élevée.* Cette observation permet une autre généralisation de la méthode de Meyers.

Cette étude a été effectuée sur les diméthyl-4.4 oxazolines-2 (II *a*) et (II *b*), obtenues par action des acides correspondants sur l'amino-2 méthyl-2 propanol [(2), (3)].

$$RR'CHCOOH + NH_2C(CH_3)_2CH_2OH \xrightarrow{\Delta} \text{(II)} + 2H_2O$$

IIa R = Me R' = Et
IIIb R = Et R' = Et

TABLEAU

Action des organomagnésiens sur les diméthyl-4.4 *oxazolines*-2 *dans le HMPT, pendant* 48 h

Oxazoline	R″MgX	R‴X	T (°C)	Cétones (%) (*)	
(II *a*) R = Me, R' = Et	EtMgBr	–	23	*sec*-BuCOEt	(3)
	EtMgBr	–	80	*sec*-BuCOEt	(66)
	EtMgBr	MeI	80	*t*-AmCOEt	(41)
	t-BuMgCl	–	100	*sec*-BuCO *t*-Bu	(68)
	t-AmMgCl	–	80	*sec*-BuCO *t*-Am	(84)
	$Et_2MeCMgCl$	–	80	*sec*-BuCOCEt$_2$Me	(62)
(II *b*) R = Et, R' = Et	EtMgBr	–	25	$Et_2CHCOEt$	(5)
	EtMgBr	–	80	$Et_2CHCOEt$	(90)
	EtMgBr	MeI	80	$Et_2MeCCOEt$	(81)
	t-BuMgCl	–	100	Et_2CHCO *t*-Bu	(47)
	t-AmMgCl	–	80	Et_3CHCO *t*-Am	(89)
	$Et_2MeCMgCl$	–	100	$Et_2CHCOCEt_2Me$	(69)
	CEt_3MgCl	–	80	$Et_2CHCOCEt_3$	(51)
	CEt_3MgCl	EtI	80	$Et_3CCOCEt_3$	(49)

(*) Rendements obtenus sans recherche d'optimisation et calculés à partir des résultats de l'analyse par CPG des mélanges obtenus.

INFLUENCE DU SOLVANT, DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DURÉE DE LA RÉACTION. — Alors que la réaction entre les organomagnésiens saturés et les diméthyl-4.4 oxazolines-2 (II) est impossible dans les conditions habituelles [(1), (2)] elle se fait dans le HMPT. Ce solvant est bien connu pour augmenter le caractère nucléophile du groupe lié au magnésium [(4), (5), (6)]. Dans notre cas l'organomagnésien s'avère être suffisamment basique dans ce milieu pour arracher le proton allylique des oxazolines (II *a*) et (II *b*) et engendrer ainsi l'énimine. La réaction est cependant très lente à température ambiante et fournit des quantités négligeables de cétone (quelques pour-cent au bout de 48 h). Par contre, nous constatons que lorsque le mélange réactionnel est porté à 80-100°, les cétones attendues (III) ou (IV), sont isolées avec des rendements satisfaisants au bout de cette même période

(tableau). Le tableau montre que l'introduction de groupe de DEL : (3000), (3100), (3200), (3300), (3 *ijk*) (*t*-Bu, *t*-Am, Et_2MeC, Et_3C, ...) est très aisée (7). Nous attirons l'attention par ailleurs sur le fait que l'alcoylation avec R‴X est très facile, elle s'effectue en excellents rendements : ainsi la cétone bitertiaire $Et_3CCOCEt_3FO$ (3300) (3300) est préparée avec un rendement comparable à celui obtenu dans la méthode D_{3a} [action d'un organométallique sur un chlorure d'acide en présence de sel de cuivre (8)]. Les seules limites de la méthode seraient les difficultés d'obtention des organomagnésiens très encombrés.

En résumé, nous aboutissons, à partir de la réaction de Meyers, par un changement total portant sur la nature des réactifs, du milieu, ainsi que de certaines conditions opératoires [(2a), (2b), (2c)] à une méthode générale de préparation des cétones saturées, éprouvée sur des structures encombrées.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) (*a*) A. I. Meyers, E. M. Sm th et A. F. Jurgev tch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2314; (*b*) A. I. Meyers, E. M. Smith et S. Ao, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2129.

(2) J. E. Dubois et)C. Lion : (*a*) *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 303; (*b*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2673; (*c*) *Tetrahedron*, 1973 (sous presse).

(3) P. Allen et J. Ginos, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2759.

(4) J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1888.

(5) T. Cuvigny et H. Normant, *Ibid.*, 1964, p. 2000.

(6) J. F. Normant et H. Deshayes, *Ibid.*, 1967, p. 2455.

(7) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900; J. E. Dubois et D. Laurent, *Ibid.*, 1969, p. 2449.

(8) J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 829.

(9) *Mode opératoire type :* A 25 mmoles d'organomagnésien préparé dans l'éther on ajoute 25 ml de HMPT distillé sur sodium. On chasse l'éther sous un vide de 15 mm en chauffant à 60°, puis ajoute à la solution de viscosité variable 10 mmoles de diméthyl-4.4 oxazolines-2 dans 5 ml de HMPT et place le mélange agité dans un bain d'huile à 80°, pendant 48 h. On hydrolyse par 30 ml d'acide oxalique à 12 % et chauffe à reflux pendant 1 h. L'extraction fournit la cétone correspondante. Au mélange réactionnel, on ajoute avant hydrolyse, un excès d'iodure d'alcoyle et continue le chauffage pendant 3 h avant d'isoler la cétone alcoylée de la même manière que ci-dessus.

Laboratoire de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Électroréduction en présence d'anhydride acétique ou de chlorure d'acétyle. Application à l'acylation électrochimique de certains hétérocycles azotés.* Note (*) de MM. **Henning Lund** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Henri Normant.

Le but de cette Note préliminaire est de rapporter brièvement les possibilités qu'offre l'électrosynthèse en solvants non protiques, et en présence d'électrophiles. Nous avons ainsi montré récemment ([1]) que la réduction électrochimique de cétones et d'imines en présence d'halogénures d'alcoyles peut conduire à des dérivés généralement mono ou dialcoylés saturés.

De la même façon, la réduction électrochimique d'hétérocycles azotés de structure aromatique en solvants aprotiques (diméthylformamide) et en présence d'anhydride acétique (ou de chlorure d'acétyle) conduit dans certains cas à la formation d'amides (N-acylation). On prendra soin d'éviter autant que faire se peut, à la fois la préprotonation de l'hétérocycle, et la protonation du radical-anion.

Dans l'ensemble, les réductions sont biélectroniques. Elles peuvent conduire à une diacylation. Par exemple :

$$\text{Quinoxaline} + 2e^- + 2(CH_3CO)_2O \xrightarrow[\text{TBAI}]{\text{DMF}} \text{(I)} + 2\,CH_3COO^- \quad 92\%$$

$$\text{4-méthylcinnoline} + 2e^- + 2(CH_3CO)_2O \xrightarrow[-0{,}74\,V]{\text{DMF}} \text{(II)} + 2\,CH_3COO^- \quad 55\%$$

Notons qu'en solution aqueuse, la 4-méthylcinnoline conduit à une 1.4-dihydrocinnoline qui est issue d'une rapide tautomérie de la 1.2-dihydrocinnoline initialement formée ([2]). La réaction d'acylation stabilise ici la réduction sous la forme 1.2.

Cependant, des tétraacylations sont possibles avec rupture de la liaison N—N. Le potentiel de réduction de (II) est −1,72 V, ce qui est sensiblement de 1 V plus négatif que le substrat en présence d'électrophile. Dans la mesure où une différence du même ordre peut exister entre le potentiel de réduction de la 3.6-diphénylpyridazine et l'intermédiaire supposé (III) (1.2-diacétyl 1.2-dihydro 3.5-diphényl pyridazine), la réduction suivante est précédée probablement par une ouverture de cycle, selon une symétrie permise, du diène cyclique en triène acyclique.

(III) (IV)

Les électroréductions en présence de chlorure d'acétyle conduisent à des résultats comparables avec néanmoins une sélectivité moindre. On devra dans ces conditions se placer à un potentiel fixé, nettement moins négatif. On peut supposer que l'on acyle préférentiellement l'hétérocycle aromatique avant le premier transfert d'électrons.

X { Cl^- ou CH_3COO^-

En fait, pour l'instant, il ne nous paraît pas possible, quelle que soit la nature de l'électrophile (X, Cl^- ou CH_3COO^-) de proposer un mécanisme valable pour l'ensemble de nos hétérocycles azotés. On peut cependant noter que la première vague monoélectronique en présence d'électrophile acylant est généralement purement cinétique (*cf.* 4-méthylcinnoline si X = CH_3COO) et que son potentiel $E_{1/2}$ peut varier considérablement avec la concentration de $XCOCH_3$ et selon la nature de X. Ces données supposent l'existence dans tous les cas d'une réaction antécédente selon un mécanisme de type C. E. E. C. L'existence prépondérante de l'acylation antécédente dépendra de la constante de vitesse k_1.

TABLEAU

Potentiels de demi-onde en solvant aprotique et en présence d'anhydride acétique (concentration d'électrophile : 0,5 M) *de quelques hétérocycles azotés.*
Solvant : DMF; Électrolyte : iodure de tétrabutylammonium : 0,1 M;
Dépolarisant : $(C)_s = 10^{-3}$ M.

Substrat	Milieu aprotique $E_{1/2}$ (V) (première vague)	Milieu électrophile $(E_{1/2})_1$ (V)	$(E_{1/2})_2$ (V)	Potentiel d'électrolyse et coulométrie
4-méthylcinnoline.......	— 1,18 (1 *e*)	— 0,70 (1 *e*)	— 1,05 (1 *e*)	— 0,7 V (2,15 F)
3-phénylcinnoline.......	— 1,04 (1 *e*)	— 0,61 (1 *e*)	— 0,97 (1 *e*)	— 0,7 (1,0) (*)
				— 0,9 (1,4) (*)
Quinoxaline...........	— 1,12 (1 *e*)	— 0,95 (2 *e*)	-	— 0,8 (2,0)
Dibenzopyrazine.......	— 0,68 (1 *e*)	— 0,39 (2 *e*)	-	— 1,0 (2,0)
1.10-phénanthroline....	— 1,67 (1 *e*)	— 1,27 (1 *e*)	— 1,73 (1 *e*)	— 0,9 (0,8) (*)
Phtalazine.............	— 1,62 (1 *e*)	— 1,63 (2 *e*)	-	— 1,0 (0,6) (*)

(*) Pas d'acylation constatée.

Ainsi, dans le tableau ci-contre, et pour une concentration déterminée, donc limitée, en anhydride acétique, on constate, soit une réaction biélectronique (avec N-acylation suffisamment sélective), soit une diminution rapide du courant d'électrolyse avec consommation d'électricité souvent nettement inférieure à 1 F, avec parallèlement absence presque totale d'acylation.

Conditions expérimentales. — On réalise généralement les électrolyses de la façon suivante : dans une cellule à deux compartiments séparés (solvant : diméthylformamide desséché sur tamis moléculaire, électrolyte : iodure de tétrabutylammonium 0,1 M). Le catholyte est constitué par :

- 60 ml de solvant;
- 8 ml d'anhydride acétique;
- 1 g de substrat;,
- 1 ml de pyridine éventuellement.

Le potentiel d'électrolyse est fixé par rapport à l'électrode $Ag/AgI/I^-$ 0,1 M. Après arrêt total du courant, le catholyte est repris par l'eau et extrait à l'éther ou au chloroforme.

Conclusion. — Le but de cette Note était de présenter une des possibilités d'emploi d'électrophiles en solution aprotique durant la réduction électrochimique.

Nous avons montré, que dans certaines conditions, les hétérocycles azotés aromatiques, *acilement* électroréductibles peuvent être di ou trétacylés par cette méthode. Un doute sérieux subsiste quand au mécanisme de réduction : à savoir à quel niveau prend place l'acylation? avant ou après le transfert de l'électron? Nous cherchons présentement à apporter une réponse à cette question en reliant la facilité de l'acylation à la basicité du doublet de l'azote et à l'encombrement des susbtituants en ortho de celui-ci.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) H. Lund et J. Simonet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1843.
(2) H. Lund, *Acta. chem. Scand.*, 21, 1967, p. 2525.

H. L. : *Department of Organic Chemistry, Aarhus University, Aarhus* 8000 C, *Denmark;*
S. : *Laboratoire d'Électrochimie organique, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Les Cézeaux,* B. P. 45, 63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèses d'amino-4 aryl-6 chloro-3 thio-1 pyrannones-2 et d'acétyl-2 aryl-5 thiophènes à partir de vinylogues de thioamides.* Note (*) de M. **Jean-Claude Meslin**, présentée par M. Henri Normant.

Le dichlorocétène et la bromacétone réagissent sur les vinylogues de thioamides fournissant respectivement des amino-4 chloro-3 thio-1 pyrannones-2 et des acétyl-2 thiophènes.

Il a été établi récemment que les vinylogues de thioamides donnent des réactions d'addition 1.4. Nous avions ainsi obtenu des aryl-6 thio-1 pyrannones-2 par condensation entre les vinylogues et le cétène, des diaryl-3.6 thio-1 pyrannones-2 en opposant les vinylogues au chlorure de phénylacétyle et des aroyl-2 aryl-5 thiophènes par réaction des vinylogues sur le bromure de phénacyle [[1], [2]]. Par ailleurs J. P. Pradère et H. Quiniou [3] ont décrit des réactions de Diels-Alder entre les vinylogues de thioamides et les diénophiles usuels.

La réactivité nucléophile du soufre des vinylogues de thioamides peut encore être mise à profit dans des réactions de condensation avec le dichlorocétène. Ce réactif, déjà mentionné lors de cycloadditions avec les aminométhylène-2 cyclohexanones N, N-disubstituées [4], donne avec les vinylogues de thioamides (I) le résultat attendu :

Ar–C(=S)–CH=CH–N< (I) + $Cl_2C=C=O$ → Ar–C(–S–C(–O^-)=CCl_2)=CH–CH=N^+<

$\xrightarrow[-HCl]{Et_3N}$ (II)

Le chlorure de dichloracétyle est ajouté goutte à goutte, sous azote, à une solution benzénique du vinylogue de thioamide contenant un excès de triéthylamine. Le dichlorocétène libéré réagit avec le vinylogue. L'excès de triéthylamine présent dans le milieu réactionnel permet l'enlèvement de HCl pour conduire au composé (II). Après environ 1 h d'agitation, le précipité de chlorhydrate de triéthylamine est éliminé, le solvant est évaporé. Le résidu est cristallisé plusieurs fois dans un mélange acétate d'éthyle-éthanol.

Les points de fusion et analyses des amino-4 aryl-6 chloro-3 thio-1 pyrannones-2 (II) ainsi préparées sont rassemblés dans le tableau I.

Spectre de RMN de la chloro-3 *p*-méthoxyphényl-6 pipéridino-4 thio-1 pyrannone-2 (II *d*) : $1,71.10^{-6}$, quasi-singulet : 6 H en positions 3, 4 et 5 du cycle pipéridino; $3,37.10^{-6}$, quasi-singulet : 4 H en positions 2 et 6 du cycle pipéridino; $3,83.10^{-6}$, singulet : 3 H du méthoxy; $6,87.10^{-6}$, singulet : H en position 5 du cycle thiopyrannique; 6,93 et $7,45.10^{-6}$, 2 doublets, Σ (J) = 9 Hz : 4 H du méthoxyphényle.

TABLEAU I

Amino-4 aryl-6 chloro-3 thio-1 pyrannones-2

	Ar	—N<	Formule brute	F (°C)	Rdt (%)	C % Calc.	C % Tr.	H % Calc.	H % Tr.	S % Calc.	S % Tr.
(II *a*)	C_6H_5	Pipéridino	$C_{16}H_{16}ClNOS$	119–121	18	62,83	62,66	5,27	5,44	10,49	10,35
(II *b*)	*p*-BrC_6H_4	»	$C_{16}H_{15}BrClNOS$	176–178	24	49,95	50,00	3,93	4,09	8,33	8,09
(II *c*)	*p*-ClC_6H_4	»	$C_{16}H_{15}Cl_2NOS$	161–162	41	56,47	55,89	4,44	4,23	9,42	9,42
(II *d*)	*p*-$CH_3OC_6H_4$	»	$C_{17}H_{18}ClNO_2S$	142–144	16	60,79	60,54	5,40	5,44	9,55	9,65
(II *e*)	*p*-$CH_3OC_6H_4$	Morpholino	$C_{16}H_{16}ClNO_3S$	178–179	20	56,88	56,99	4,77	4,58	9,49	9,30

TABLEAU II

Acétyl-2 aryl-5 thiophènes

Ar S $COCH_3$
(III)

	Ar	Formule brute	F°C	Rdt (%)	Analyse C % Calc.	C % Tr.	H % Calc.	H % Tr.	S % Calc.	S % Tr.
(III *a*).........	C_6H_5	$C_{12}H_{10}OS$	113–115 (5)	63	71,25	71,02	4,98	4,83	15,85	15,80
(III *b*).........	*p*-BrC_6H_4	$C_{12}H_9BrOS$	144–146	71	51,26	51,36	3,23	3,25	11,40	11,18
(III *c*).........	*p*-ClC_6H_4	$C_{12}H_9ClOS$	115–117 (6)	55	60,88	60,83	3,83	3,81	13,55	13,30
(III *d*).........	*p*-$CH_3C_6H_4$	$C_{13}H_{12}OS$	116–118	56	72,19	72,42	5,59	5,70	14,82	14,82
(III *e*).........	*p*-$CH_3OC_6H_4$	$C_{13}H_{12}O_2S$	150–152 (7)	40	67,21	67,18	5,20	5,04	13,80	13,87

Opposés à la bromacétone, les vinylogues de thioamides ont le même comportement que vis-à-vis du bromure de phénacyle et conduisent ici aux acétyl-2 aryl-5 thiophènes (III).

(I) + CH_3-CO-CH_2Br ⟶ [Ar–thiolène, N, H, $COCH_3$, H] ⟶ Ar–thiophène–$COCH_3$ (III) + HN<

La bromacétone est ajoutée peu à peu à une solution benzénique du vinylogue de thioamide, à la température ordinaire, sous agitation. La réaction de condensation demande environ 1 h. On verse ensuite dans le milieu réactionnel un léger excès de triéthylamine. Le bromhydrate formé est éliminé; le solvant est évaporé. Le résidu est repris par du benzène et la solution est chromatographiée sur colonne d'alumine. Le composé (III) est cristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène-éther de pétrole.

Le tableau II rassemble les caractéristiques des acétyl-2 aryl-5 thiophènes ainsi préparés.

Spectre de RMN de l'acétyl-2 *p*-bromophényl-5 thiophène (III *b*) : $2{,}56.10^{-6}$, singulet : 3 H de l'acétyle; $7{,}58.10^{-6}$, quasi-singulet : 4 H du bromophényle; 7,35 et $7{,}70.10^{-6}$, 2 doublets; J = 4 Hz; H en position 4 et H en position 3 du cycle thiophénique.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Varian » A-60 A. Les échantillons sont dissous dans le deutériochloroforme. La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) J. C. Meslin et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 148.
(2) J. C. Meslin et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2517.
(3) J. P. Pradère et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 677.
(4) G. Bignardi, F. Evangelisti, P. Schenone et A. Bargagna, *J. Heterocyclic Chem.*, 9, 1972, p. 1071.
(5) W. Steinkopf et H. J. V. Petersdorff, *Ann. Chem.*, 543, 1940, p. 126.
(6) Ph. Buu Hoi et Nguyen Hoan, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.*, 69, 1950, p. 1455.
(7) Nguyen Kim Son, F. Clesse, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1966, p. 3466.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation du système adamantyle comme modèle dans l'étude du mécanisme de l'ouverture acidocatalysée des époxydes.* Note (*) de MM. **Robert Durand, Patrick Geneste, Gérard Lamaty** et **Jean-Pierre Roque**, transmise par M. Max Mousseron.

L'ouverture acido-catalysée des époxydes en série *cis* et *trans* *t*-butyl-4 cyclohexyle, adamantyle et bicyclo-(3.3.1) nonyle, a été étudiée cinétiquement par RMN.

La comparaison des constantes de vitesse observées, nous a permis de préciser le mécanisme de la réaction et l'assistance plus ou moins accentuée du solvant selon un mécanisme A_1, A_2 ou « intermédiaire ».

Dans un article précédent, nous avons montré comment l'étude de la réactivité comparée de l'adamantanone et de la *t*-butyl-4 cyclohexanone vis-à vis de réactifs nucléophiles permettait de préciser les mécanismes réactionnels et la structure de l'état de transition, dans le cas des réactions d'addition nucléophile sur les carbonyles ([1]). Nous avons également constaté que l'étude de la décomposition des dérivés tétracoordonnés de ces mêmes substrats, — par exemple les combinaisons bisulfitiques —, apportait des renseignements précieux sur le mécanisme de passage d'un carbone sp^3 à un carbone sp^2.

Ces résultats nous ont amenés à essayer de généraliser cette méthode en l'appliquant à d'autres réactions, en premier lieu à l'hydratation des époxydes.

L'ouverture acido-catalysée des époxydes en milieu aqueux a été particulièrement étudiée par Pritchard et Long ([2]) et plus récemment par Chapman et coll. ([3]). Le mécanisme habituellement admis fait intervenir la formation de l'acide conjugué lors d'un pré-équilibre rapide, suivi d'une étape lente correspondant au passage par un ion carbonium (mécanisme A_1) ou à l'attaque nucléophile du solvant (mécanisme A_2) pour conduire aux produits de la réaction selon le schéma ci-dessous :

+ $H^{\oplus}$ $\underset{\text{rapide}}{\overset{K}{\rightleftharpoons}}$ ... k_1 → ... OH —solvant→ Produit —mécanisme A_1—

solvant k_2 → Produit —mécanisme A_2—

Chacun de ces mécanismes est, *a priori*, également probable et lorsque le nucléophile est le solvant de la réaction, ils obéissent à la même loi de vitesse.

Divers critères ont été utilisés afin de préciser dans quelle mesure l'assistance par le solvant intervenait dans l'état de transition de la réaction (mécanisme A_1, A_2, ou « intermédiaire ») : utilisation de la fonction d'acidité H_0 de Hammett ([4]), relations linéaires d'énergie libre ([5]), effet isotopique de solvant [([2]), ([6])], et mesure des entropies d'activation ([3]). Les informations tirées de ces diverses études sont malheureusement contradictoires et, à l'heure actuelle, aucune preuve contraignante n'existe en faveur d'un mécanisme ou de l'autre.

La comparaison des systèmes adamantyle et *t*-butyl-4 cyclohexyle nous a paru susceptible de jeter quelque lumière sur ce problème ; en effet, comme l'a montré Schleyer (7) dans la solvolyse des tosylates d'adamantyle secondaire, la présence de quatre hydrogènes axiaux en position β du centre réactionnel empêche toute participation d'un nucléophile extérieur et fait du système adamantyle un modèle limite du mécanisme A_1.

Les résultats cinétiques obtenus par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire dans l'eau/méthanol 80/20, avec des concentrations en acide perchlorique variant de 4.10^{-3} M à 8.10^{-3} M sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

Époxydes	H^+ (mole.l^{-1})	k_{exp} (l.$mole^{-1}$.mn^{-1})
trans	4.10^{-3}	53,5
	4 »	30,1
cis	4 »	12,6
	8 »	9,8
	8 »	5,3

Si pour tous les composés étudiés, le mécanisme était le même, — ouverture « anormale » de type A_1 au cours de laquelle l'atome de carbone du cycle passe d'une hybridation sp^3 à une hybridation sp^2, l'ordre de réactivité aurait dû être le même que celui rencontré dans la réaction de décomposition des combinaisons bisulfitiques (1). Dans ce dernier cas, le système adamantyle réagit *plus rapidement* que les composés *cis* et *trans* *t*-butyl-4 cyclohexanique ; en effet au cours de la réaction de décomposition de chacun des deux isomères on récupère chaque fois l'énergie conformationnelle de celui des deux substituants qui se trouve en position axiale alors que dans le système adamantyle on récupère l'énergie conformationnelle des *deux* groupements à la fois.

Or, on constate expérimentalement pour les époxydes un ordre de réactivité tout à fait différent, l'époxy-adamantane réagissant moins rapidement que les deux dérivés *cis* et *trans* *t*-butyl-4 cyclohexanique.

Il apparaît donc que ces divers composés n'obéissent pas au seul mécanisme A_1 et qu'aux termes d'énergie conformationnelle doivent se superposer d'autres facteurs qui pourraient être :

— soit la différence des constantes d'acidité des époxydes ;

– soit un phénomène d'assistance par le solvant, faisant évoluer le mécanisme de A_1 jusqu'en A_2.

La constante de vitesse mesurée k_{exp} est composite puisqu'elle est en fait le produit $K.k$ d'une constante de vitesse par une constante d'équilibre et fait donc intervenir le pK_a des époxydes. Ces pK_a ne sont pas connus; cependant, dans le cas des acides conjugués des cyclohexylamines [8], l'ammonium axial a le pK_a le plus faible d'environ 0,3 unité. Il est donc plus dissocié à l'équilibre et ceci à cause des interactions des protons 3,5 axiaux qui gênent la stabilisation de la forme ionique (ammonium) par solvatation. On peut supposer qu'il en est de même dans le cas des époxydes, si bien que l'acide conjugué de l'époxyde *trans* sera *plus fort* que celui de l'époxyde *cis* et donc sa concentration à l'équilibre *plus faible*. Cet effet vient diminuer la constante de vitesse expérimentale de l'époxyde *trans* par un facteur d'environ 2 par rapport à celle de son isomère *cis*. La différence entre les constantes de vitesse, si cet effet n'intervenait pas, serait donc supérieure à celle trouvée expérimentalement. La différence des constantes d'acidité des époxydes ne peut donc expliquer l'ordre de réactivité observé pour les deux isomères *cis* et *trans*, bien au contraire. Dans le cas du système adamantyle, la réactivité est diminuée à cause de cet effet de pK, de la même façon que pour l'isomère *trans*. Si cet effet de pK n'intervenait pas, l'ordre de réactivité serait probablement époxyde *trans* $\gg$ adamantane $>$ époxyde *cis*. Cet ordre manifeste un certain effet conformationnel entre l'adamantane et l'isomère *cis*, mais n'explique pas la réactivité importante du système *trans*.

Comme nous l'avons déjà dit, le phénomène d'assistance par le solvant ne peut se manifester ni dans le cas du système adamantyle ni dans celui de l'époxyde *cis* où l'approche du solvant devrait se faire par la face axiale de la molécule. En revanche, elle est prévisible dans le cas de l'époxyde *trans*, le solvant s'approchant par la face équatoriale peu encombrée. Cette assistance nucléophile du solvant à l'ouverture du cycle oxiranique rend parfaitement compte de l'ordre de réactivité expérimental.

La comparaison entre la réactivité du système adamantyle et celle du système bicyclo-(3.3.1) nonyle, apporte un argument supplémentaire et permet de retrouver le caractère encore plus « encombré » [9] de ce dernier, où l'assistance par le solvant est encore plus improbable.

Si l'on admet, – avec Pritchard et Long –, que l'ouverture est essentiellement « anormale », il semble donc que les systèmes adamantyle, bicyclo-(3.3.1) nonyle et *cis-t*-butyl-4 cyclohexyle, réagissent selon un mécanisme A_1 tandis que le système *trans-t*-butyl-4 cyclohexyle réagirait selon un mécanisme A_2 (ou « intermédiaire »).

Une telle interprétation n'est pas sans soulever quelques difficultés, la principale étant qu'il est difficile d'imaginer l'attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur un atome de carbone tertiaire; si le mécanisme est bien A_2 pour l'époxyde *trans*, l'attaque du solvant doit se faire sur l'atome de carbone primaire et dans ce cas là, donner une ouverture, « *normale* ». Mais alors on doit également envisager une ouverture « *normale* » A_2 pour les trois autres systèmes car le centre réactionnel est assez éloigné du reste de la molécule pour être accessible à une molécule de solvant; dans cette dernière hypothèse, il nous paraît toutefois difficile d'expliquer les variations de réactivité et notamment la réactivité importante de l'isomère *trans*.

Une solution définitive à ce problème ne pourra provenir que de l'étude détaillée du sens d'ouverture. Des travaux sont en cours au laboratoire pour préciser ce point.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) P. Geneste, G. Lamaty, C. Moreau et J. P. Roque, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5011.
(2) J. G. Pritchard et F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6008.
(3) J. Biggs, N. B. Chapman, A. F. Finch et V. Wray, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 55.
(4) M. A. Paul et F. A. Long, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 1.
(5) J. G. Pritchard et F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2667.
(6) C. G. Swain et R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3890.
(7) J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. L. Raber, R. E. Hall et P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2538.
(8) M. Tichy, J. Jonas et J. Sicher, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 24, 1959, p. 3424.
(9) N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller et J. J. Tyminski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1199.

R. D. et P. G. :
Laboratoire de Chimie organique physique appliquée,
associé au C. N. R. S.-L. A. 30,
E.N.S.C.M.,
8, *rue École-Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex ;*
G. L. et J.-P. R. :
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIX-SEPTIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 277

JUILLET-DÉCEMBRE 1973

SÉRIE C. – SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie physique

Cinétique chimique

Photochimie

Spectrochimie

Chromatographie

Polarographie

Métallographie

Physique macromoléculaire

Chimie théorique

Chimie générale

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie biologique

Biochimie

II. — AUTEURS

H

T

U

V